

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

2 818 128

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

00 16520

⑤① Int Cl⁷ : A 61 K 7/42

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 18.12.00.

③① Priorité :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : CANDAU DIDIER.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 21.06.02 Bulletin 02/25.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ COMPOSITIONS COSMETIQUES ANTISOLAIRES A BASE D'UN MELANGE SYNERGETIQUE DE FILTRES ET
UTILISATIONS.

⑤⑦ L'invention concerne de nouvelles compositions cos-
métiques ou dermatologiques à usage topique, en particu-
lier pour la photoprotection de la peau et/ ou des cheveux,
caractérisées par le fait qu'elles comprennent, dans un sup-
port cosmétiquement acceptable, au moins:

(a) de 0, 5 à 15% en poids d'au moins un filtre UV orga-
nique, insoluble de taille de particule allant de 10 nm à 5 µm,
à titre de premier filtre et

(b) de 0, 5 à 15% en poids d'au moins un composé 4, 4-
diarylbutadiène à titre de second filtre, lesdits premier et se-
cond filtres étant présents dans lesdites compositions dans
une proportion produisant une activité synergique au niveau
des facteurs de protection solaires conférés.

L'invention concerne également leurs applications à la
protection de la peau et des cheveux contre les effets du
rayonnement ultraviolet.

FR 2 818 128 - A1



COMPOSITIONS COSMETIQUES ANTISOLAIRES A BASE D'UN MELANGE SYNERGETIQUE DE FILTRES ET UTILISATIONS

La présente invention concerne de nouvelles compositions cosmétiques à usage topique plus particulièrement destinées à la photoprotection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet (compositions ci-après dénommées plus simplement compositions antisolaires), ainsi que leur utilisation dans l'application cosmétique susmentionnée. Plus précisément encore, elle concerne des compositions antisolaires comprenant, dans un support cosmétiquement acceptable, une association d'au moins deux filtres particuliers, à savoir d'une part poids d'un filtre UV organique, insoluble de taille de particule allant de 10 nm à 5 µm et, d'autre part, un composé de 4,4-diarylbutadiène, ces deux filtres étant présents dans des proportions déterminées et convenant à l'obtention d'un effet de synergie au niveau des indices de protection conférés.

On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain et que les rayons de longueurs d'onde comprises entre 280 et 320 nm, connus sous la dénomination d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage naturel ; ce rayonnement UV-B doit donc être filtré.

On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 et 400 nm, qui provoquent le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement prématuré. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions photo toxiques ou photo allergiques. Il est donc souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

De nombreuses compositions cosmétiques destinées à la photoprotection (UV-A et/ou UV-B) de la peau ont été proposées à ce jour.

Ces compositions antisolaires se présentent assez souvent sous la forme d'une émulsion de type huile-dans-eau (c'est à dire un support cosmétiquement acceptable constitué d'une phase continue dispersante aqueuse et d'une phase discontinue dispersée huileuse) qui contient, à des concentrations diverses, un ou plusieurs filtres organiques classiques, lipophiles et/ou hydrophiles, capables d'absorber selectivement les rayonnements UV nocifs, ces filtres (et leurs quantités) étant sélectionnés en fonction du facteur de protection solaire recherché, le facteur de protection solaire (FPS) s'exprimant mathématiquement par le rapport de la dose de rayonnement UV nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène avec le filtre UV avec la dose de rayonnement UV nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène sans filtre UV.

Or, à la suite d'importantes recherches menées dans le domaine de la photoprotection évoqué ci-dessus, la Demanderesse a découvert, de façon inattendue et surprenante, que la combinaison, dans des proportions comprises

dans des limites bien déterminées, de deux filtres solaires particuliers et déjà connus en soi dans l'état de l'art, permettait, du fait d'un effet de synergie remarquable, d'obtenir des compositions antisolaires présentant des indices de protection nettement améliorés, et en tous cas largement supérieurs à ceux qui
5 peuvent être obtenus soit avec l'un ou l'autre des filtres utilisé seul, soit encore avec des associations contenant simultanément les deux filtres mais dans des rapports sortant du domaine de l'invention.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

10

Ainsi, conformément à l'un des objets de la présente invention, il est maintenant proposé de nouvelles compositions cosmétiques à usage topique, en particulier pour la photoprotection de la peau et/ou des cheveux, caractérisées par le fait qu'elles comprennent, dans un support cosmétiquement acceptable, au moins :

- 15 (a) de 0,5 à 15% en poids d'au moins un filtre UV organique, insoluble de taille de particule allant de 10 nm à 5 μ m, à titre de premier filtre et
(b) de 0,5 à 15% en poids d'au moins un composé 4,4-diarylbutadiène à titre de second filtre ; lesdits premier et second filtres étant présents dans lesdites compositions dans une proportion produisant une activité synergique au niveau
20 des facteurs de protection solaires conférés.

La présente invention a également pour objet l'utilisation de telles compositions pour la fabrication de compositions cosmétiques destinées à la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le
25 rayonnement solaire.

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'un composé 4,4-dyarylbutadiène pour la fabrication de compositions cosmétiques ou dermatologiques destinées à la protection de la peau et/ou des cheveux contre le
30 rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire comprenant au moins un filtre UV organique, insoluble de taille de particule allant de 10 nm à 5 μ m, dans le but de produire un effet synergique au niveau des indices de protection solaire conférés.

35 Par filtre UV insoluble, au sens de la présente invention, on entend par tout filtre UV organique ou minéral ayant une solubilité dans l'eau inférieure à 0,1 % en poids et une solubilité inférieure à 1 % en poids dans la plupart des solvants organiques comme l'huile de paraffine, les benzoates d'alcools gras et les triglycérides d'acides gras, par exemple le Miglyol® 812 commercialisé par la
40 société DYNAMIT NOBEL. Cette solubilité, définie à 70 °C comme la quantité de produit en solution dans le solvant à l'équilibre avec un excès de solide en suspension, peut facilement être évaluée au laboratoire.

45 Par composé 4,4-diarylbutadiène conforme à l'invention, on entend toute molécule comportant au moins un groupe chromophore 4,4-diarylbutadiène. Celle-ci peut se présenter sous forme de composé simple, d'oligomère ou de polymère possédant sur la chaîne des greffons contenant le groupe chromophore.

50 D'autres caractéristiques, aspects et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre.

Les filtres UV organiques insolubles selon l'invention ont une taille moyenne des particules qui varie de 10 à 5 μm et plus préférentiellement de 10 nm à 2 μm et plus particulièrement de 20 nm à 2 μm .

5

Les filtres organiques insolubles selon l'invention peuvent être amenés sous la forme particulière souhaitée par tout moyen ad-hoc tel que notamment broyage à sec ou en milieu solvant, tamisage, atomisation, micronisation, pulvérisation.

10

Les filtres organiques insolubles selon l'invention sous forme micronisée peuvent en particulier être obtenus par un procédé de broyage d'un filtre UV organique insoluble sous forme de particules de taille grossière en présence d'un tensio-actif approprié permettant d'améliorer la dispersion des particules ainsi obtenues dans les formulations cosmétiques.

15

Un exemple de procédé de micronisation de filtres organiques insolubles est décrit dans les demandes GB-A-2 303 549 et EP-A-893119 faisant partie intégrante de la description. L'appareil de broyage utilisé selon ces documents peut être un broyeur à jet, à billes, à vibration ou à marteau et de préférence un broyeur à haute vitesse d'agitation ou un broyeur à impact et plus particulièrement un broyeur à billes rotatives, un broyeur vibrant, à broyeur à tube ou un broyeur à tige.

20

Selon ce procédé particulier, on utilise à titre de tensio-actifs pour le broyage desdits filtres, les alkylpolyglucosides de structure $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x\text{H}$ dans laquelle n est un entier de 8 à 16 et x est le degré moyen de polymérisation de l'unité $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)$ et varie de 1,4 à 1,6. Ils peuvent être choisis parmi des esters en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ d'un composé de structure $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x\text{H}$ et plus précisément un ester obtenu par réaction d'un acide carboxylique en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ tel que l'acide formique, acétique, propionique, butyrique, sulfosuccinique, citrique ou tartrique avec une ou plusieurs fonctions OH libres sur l'unité glucoside $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)$. Lesdits tensio-actifs sont utilisés en général à une concentration de allant de 1 à 50% en poids et plus préférentiellement de 5 à 40% en poids par rapport au filtre insoluble dans sa forme micronisée.

25

30

35

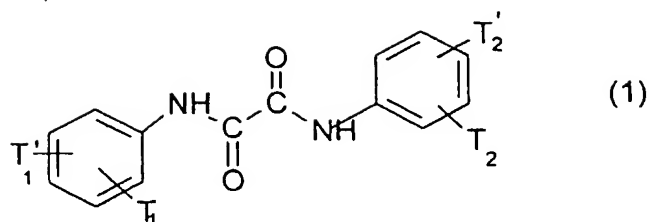
Les filtres UV organiques insolubles conformes à l'invention peuvent être choisis notamment parmi les filtres UV organiques du type oxanilide, du type triazine, du type benzotriazole, du type amide vinylique, du type cinnamide, du type comportant un ou plusieurs groupements benzazole et/ou benzofuranne, benzothiophénène ou du type indole.

40

Au sens où on l'utilise dans la présente invention, le terme benzazole englobe à la fois les benzothiazoles, benzoxazoles et benzimidazoles.

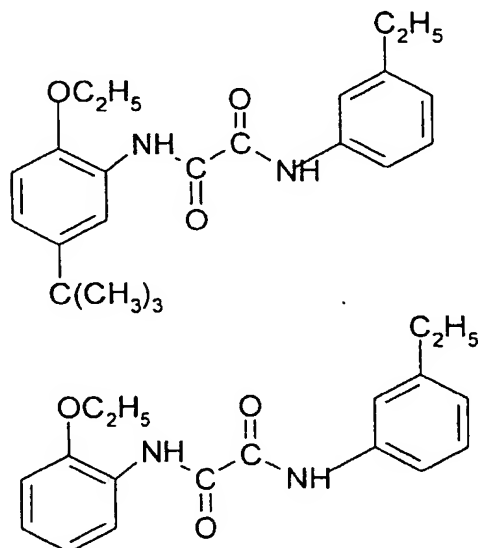
45

Parmi les filtres UV du type oxanilide conformes à l'invention, on peut citer ceux répondant à la structure :



dans laquelle T_1 , T_1' , T_2 et T_2' désignent, identiques et différents, un radical alkyle en C_1 - C_8 ou un radical alcoxy en C_1 - C_8 . Ces composés sont décrits dans la demande de brevet WO95/22959.

- 5 A titre d'exemples, on peut citer les produits commerciaux TINUVIN 315 et TINUVIN 312 vendus par la Société CIBA-GEIGY et respectivement de structure :



- 10 Parmi les filtres UV du type triazine conformes à l'invention, on peut également mentionner les dérivés insolubles de s-triazine portant des groupements benzalmalonates et/ou phenylcyanoacrylates tels que ceux décrits dans la demande EP-A-0790243 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

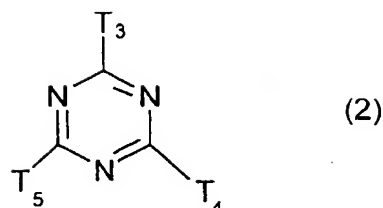
15 Parmi ces filtres UV insolubles du type triazine, on citera plus particulièrement les composés suivants :

- la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diéthyle)-s-triazine,
- la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diisopropyle)-s-triazine,
- la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diméthyle)-s-triazine,
- la 2,4,6-tris(α -cyano-4-aminocinnamate d'éthyle)-s-triazine.

20

Parmi les filtres UV insolubles du type triazine conformes à l'invention, on peut également mentionner ceux répondant à la formule (2) suivante :

5



dans laquelle T_3 , T_4 , T_5 , indépendamment, sont phenyle, phenoxy, pyrrolo, dans lesquels les phenyle, phenoxy, pyrrolo sont éventuellement substitués par un, deux ou trois substituants choisis parmi OH, C_1 - C_{18} alkyle ou alkoxy, C_1 - C_{18} carboxyalkyle, C_5 - C_8 cycloalkyle, un groupe méthylidènecamphre, un groupe $-(CH=CH)_n(CO)-OT_6$, avec T_6 soit C_1 - C_{18} alkyle soit cinnamyle, et n vaut 0 ou 1.

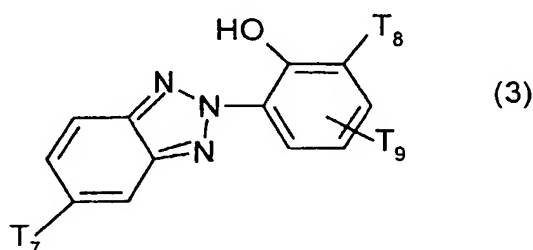
Ces composés sont décrits dans WO 97/03642, GB 2286774, EP-743309, WO 98/22447, GB 2319523 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

Parmi les filtres UV du type triazine conformes à l'invention, on peut encore mentionner les dérivés insolubles de s-triazine portant des groupements benzotriazoles et/ou benzothiazoles tels que ceux décrits dans la demande WO98/25922 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

Parmi ces composés, on peut citer plus particulièrement :

- la 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-methyl) phenylamino]-s-triazine,
- 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-ter-octyl) phénylamino]-s-triazine.

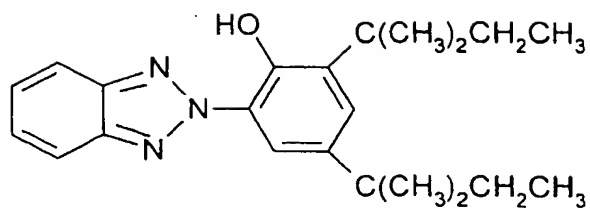
Parmi les filtres UV organiques insolubles du type benzotriazole conformes à l'invention, on peut citer ceux de formule suivante (3) tels que décrits dans la demande WO95/22959 (faisant partie intégrante du contenu de la description) :



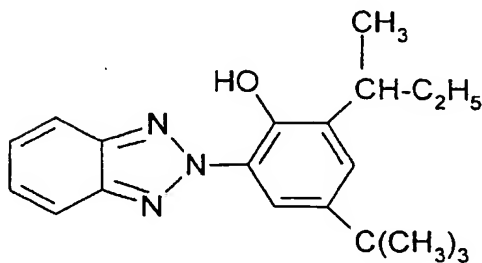
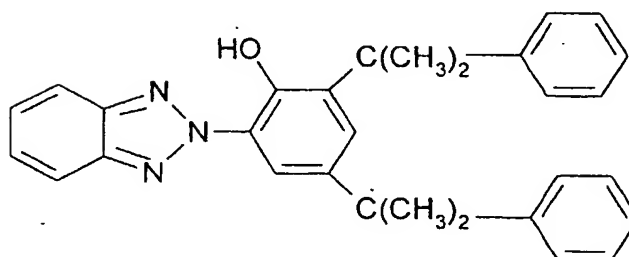
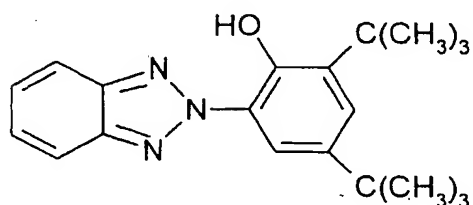
dans laquelle T_7 désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_{18} ; T_8 et T_9 , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C_1 - C_{18} éventuellement substitué par un phényle.

A titre d'exemple de composés de formule (3), on peut citer les produits commerciaux TINUVIN 328, 320, 234 et 350 de la Société CIBA-GEIGY de structure suivante :

6



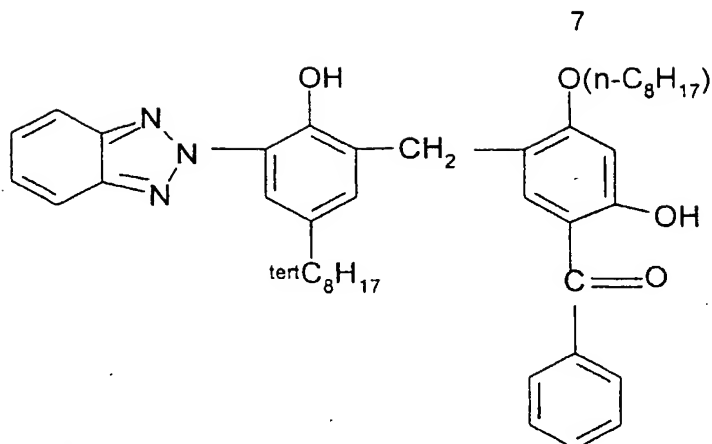
5



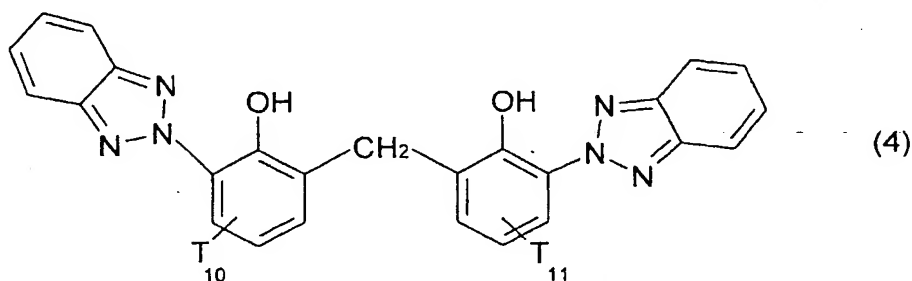
10

Parmi les filtres UV organiques insolubles du type benzotriazole conformes à l'invention, on peut citer les composés tels que décrits dans les brevets US 5 687 521, US 5 687 521, US 5 373 037, US 5 362 881 et en particulier le [2,4'-dihydroxy-3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-2'-n-octoxy-5'-benzoyl] diphenylméthane vendu sous le nom MIXXIM PB30 par la société FAIRMOUNT CHEMICAL de structure :

15



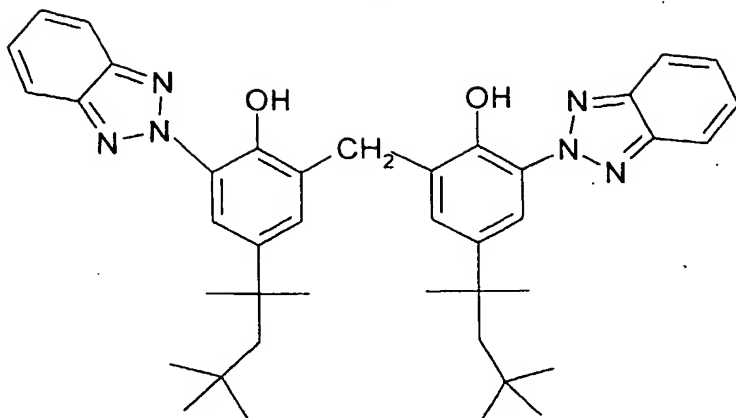
Parmi les filtres UV organiques insolubles du type benzotriazole conformes à l'invention, on peut citer les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) de structure suivante :



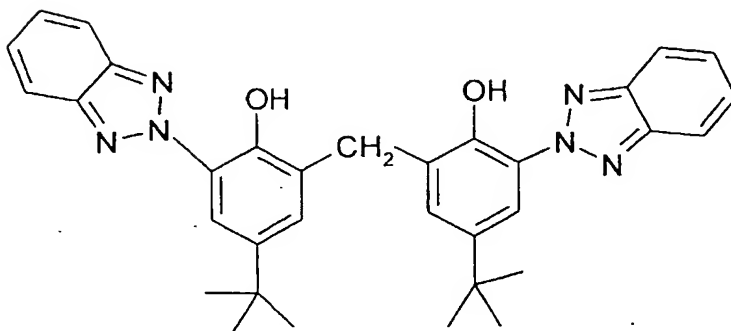
dans laquelle les radicaux T_{10} et T_{11} , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C_1 - C_{18} pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi alkyle en C_1 - C_4 , cycloalkyle en C_5 - C_{12} ou un reste aryle. Ces composés sont connus en soi et décrits dans les demandes US 5237 071, US 5 166 355, GB-A-2 303 549, DE 197 26 184 et EP-A-893 119 (faisant partie intégrante de la description).

Dans la formule (4) définie ci-dessus : les groupes alkyle en C_1 - C_{18} peuvent être linéaires ou ramifiés et sont par exemple méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tert-butyle, tert-octyle, n-amyle, n-hexyle, n-heptyle, n-octyle, iso-octyle, n-nonyl, n-décyle, n-undécyle, n-dodécyle, tétradécyle, hexadécyle, ou octadécyle ; les groupes cycloalkyle en C_5 - C_{12} sont par exemple cyclopentyle, cyclohexyle, cyclooctyle ; les groupes aryle sont par exemple phényle, benzyle.

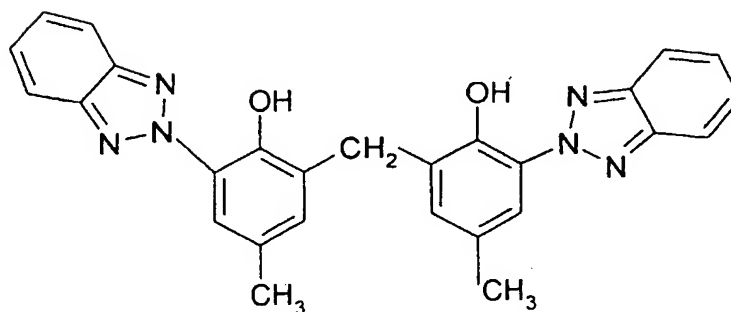
Parmi les composés de formule (4), on préfère plus particulièrement ceux de structure suivante :



composé (a)



composé (b)



composé (c)

5

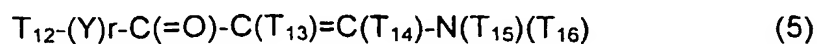
Le composé (a) de nomenclature 2,2'-méthylène-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)phénol] vendu sous forme micronisée sous le nom TINOSORB M par la société par CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

10

Le composé (c) de nomenclature 2,2'-méthylène-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(methyl)phénol] est vendu sous forme solide sous le nom MIXXIM BB/200 par le société FAIRMOUNT CHEMICAL .

15

Parmi les filtres organiques insolubles du type amide vinylique, on peut citer par exemple les composés de formules suivante qui sont décrits dans la demande WO95/22959 (faisant partie intégrante du contenu de la description) :



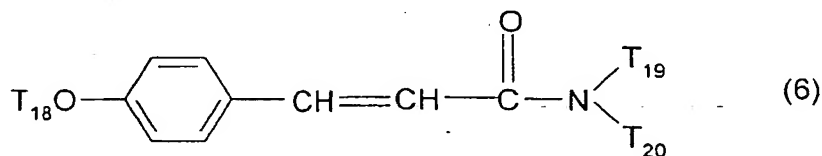
20

dans laquelle T_{12} est un radical alkyle en C_1-C_{18} , de préférence en C_1-C_5 ou un groupe phényle éventuellement substitué par un, deux ou trois radicaux choisis parmi OH, alkyle en C_1-C_{18} , alcoxy en C_1-C_8 , ou un groupe $-C(=O)-OT_{17}$ où T_{17} est un alkyle en C_1-C_{18} ; T_{13} , T_{14} , T_{15} et T_{16} identiques ou différents désignent un radical alkyle en C_1-C_{18} , de préférence en C_1-C_5 ou un atome d'hydrogène ; Y est N ou O et r vaut 0 ou 1.

Parmi ces composés, on citera plus particulièrement :

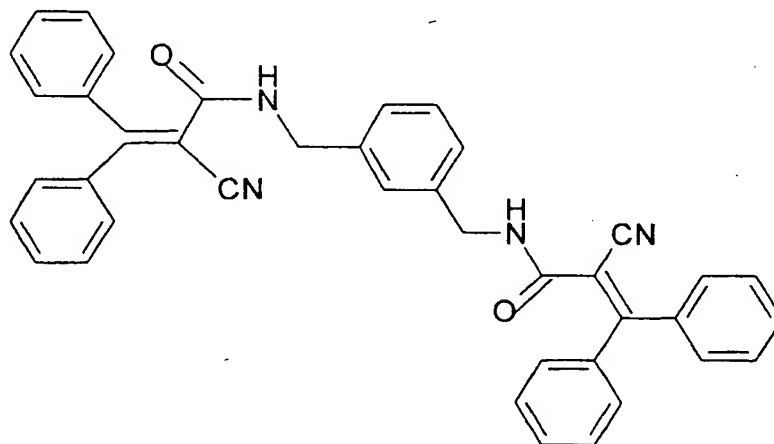
- la 4-octylamino-3-pentèn-2-one ;
- l'éthyl-3-octylamino-2-buténoate ;
- la 3-octylamino-1-phényl-2-butèn-1-one
- la 3-dodecylamino-1-phényl-2-buten-1-one.

Parmi les filtres organiques insolubles du type cinnamamide conformes à l'invention, on peut citer également les composés tels que décrits dans la demande WO95/22959 (faisant partie intégrante du contenu de la description) et répondant à la structure suivante :



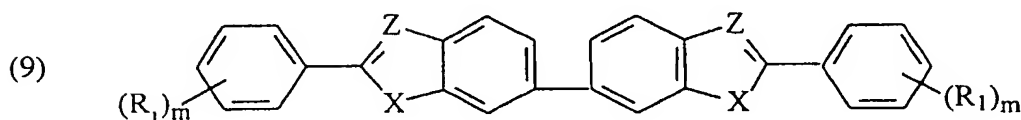
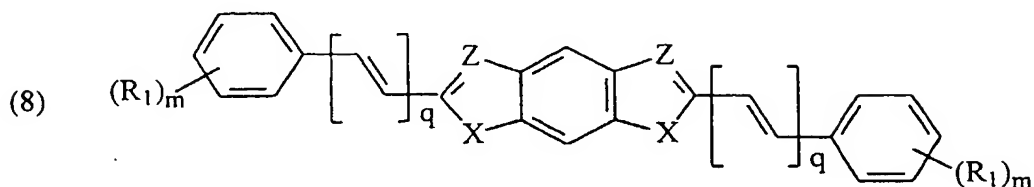
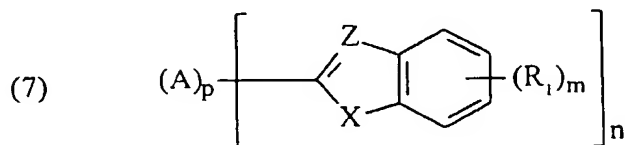
dans laquelle OT_{18} est un radical hydroxy ou alcoxy en C_1-C_4 , de préférence méthoxy ou éthoxy ; T_{19} est hydrogène, alkyle en C_1-C_4 , de préférence méthyle ou éthyle ; T_{20} est un groupe $-(CONH)s$ -phényle ou s vaut 0 ou 1 et le groupe phényle peut être substitué par un, deux ou trois groupes choisis parmi OH, alkyle en C_1-C_{18} , alcoxy en C_1-C_8 , ou un groupe $-C(=O)-OT_{21}$ où T_{21} est un alkyle en C_1-C_{18} et plus préférentiellement T_{21} est un groupe phényle, 4-méthoxyphényle ou phénylaminocarbonyle.

On peut également citer les dimères cinnamamides tels que ceux décrits dans le brevet US 5888481 comme par exemple le composé de structure :



Parmi les filtres organiques insolubles du type benzazole, on peut citer ceux répondant à l'une des formules suivantes :

5



dans lesquelles chacun des symboles X représente indépendamment un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupe NR₂,

10 chacun des symboles Z représente indépendamment un atome d'azote ou un groupe CH,

chacun des symboles R₁ représente indépendamment un groupe OH, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C₁₋₈, linéaire ou ramifié, contenant éventuellement un atome de silicium, ou un groupe alcoxy en C₁₋₈, linéaire ou ramifié,

15 chacun des nombres m vaut indépendamment 0, 1 ou 2,

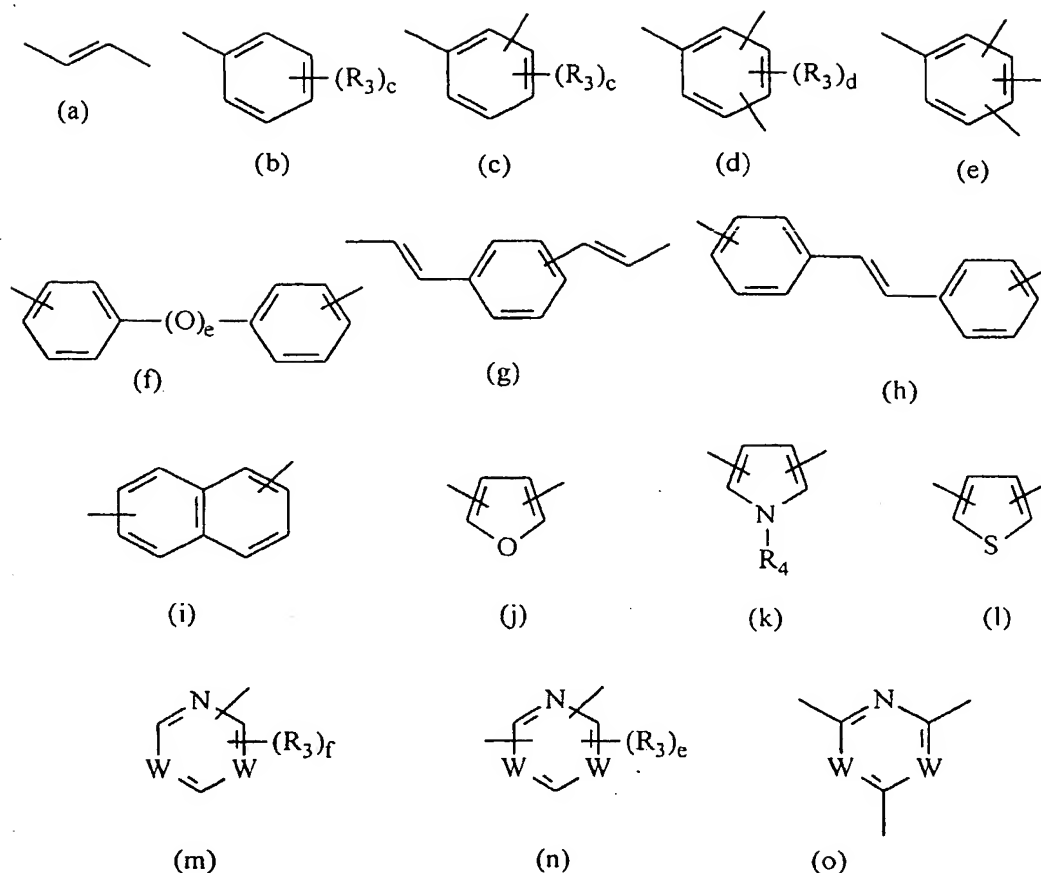
n représente un nombre entier compris entre 1 et 4 inclus,

p est égal à 0 ou 1,

chacun des nombres q est égal indépendamment à 0 ou 1,

20 chacun des symboles R₂ représente indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe benzyle ou alkyle en C₁₋₈, linéaire ou ramifié, contenant éventuellement un atome de silicium,

A représente un radical de valence n choisi parmi ceux de formules :



dans lesquelles chacun des symboles R_3 représente indépendamment un atome d'halogène ou un groupe alkyle ou alcoxy en C_{1-4} , linéaire ou ramifié, ou hydroxy, R_4 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_{1-4} , linéaire ou ramifié, $c = 0 - 4$, $d = 0 - 3$, $e = 0$ ou 1 , et $f = 0 - 2$.

Ces composés sont notamment décrits dans les brevets DE 676 103 et CH 350 763, le brevet US 5 501 850, le brevet US 5 961 960, la demande de brevet EP0669323, le brevet US 5 518 713, le brevet US 2 463 264, l'article du J. Am. Chem. Soc., 79, 5706 - 5708, 1957, l'article du J. Am. Chem. Soc., 82, 609 - 611, 1960, la demande de brevet EP0921126, la demande de brevet EP712855.

A titre d'exemples de composés préférés de formule (7) de la famille des 2-arylbenzazoles, on peut mentionner le 2-benzoxazol-2-yl-4-méthylphénol, le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)-4-méthoxyphénol ou le 2-benzothiazol-2-ylphénol, ces composés pouvant être préparés par exemple selon les procédés décrits dans le brevet CH 350 763.

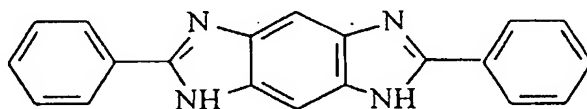
A titre d'exemples de composés préférés de formule (7) de la famille des benzimidazolylbenzazoles, on citera le 2,2'-bis-benzimidazole, le 5,5',6,6'-tétraméthyl-2,2'-bis-benzimidazole, le 5,5'-diméthyl-2,2'-bis-benzimidazole, le 6-méthoxy-2,2'-bis-benzimidazole, le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)-benzothiazole, le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)-benzoxazole et le N,N'-diméthyl-2,2'-bis-benzimidazole,

ces composés pouvant être préparés selon les modes opératoires décrits dans les brevets US 5 961 960 et US 2 463 264.

A titre d'exemples de composés préférés de formule (7) de la famille des phénylène-benzazoles, on citera le 1,4-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,4-phénylène-bis-(2-benzimidazolyle), le 1,3-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,2-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,2-phénylène-bis-(benzimidazolyle), le 1,4-phénylène-bis-(N-2-éthylhexyl-2-benzimidazolyle) et le 1,4-phénylène-bis-(N-triméthylsilylméthyl-2-benzimidazolyle), ces composés pouvant être préparés selon les modes opératoires décrits dans le brevet US 2 463 264 et dans les publications J. Am.Chem. Soc., 82, 609 (1960) et J. Am. Chem. Soc., 79, 5706 - 5708 (1957).

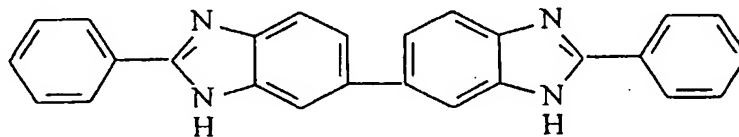
A titre d'exemples de composés préférés de formule (7) de la famille des benzofuranyl-benzoxazoles, on citera le 2-(2-benzofuranyl)-benzoxazole, le 2-(benzofuranyl)-5-méthylbenzoxazole et le 2-(3-méthyl-2-benzofuranyle)-benzoxazole, ces composés pouvant être préparés selon les modes opératoires décrits dans le brevet US 5 518 713.

Comme composés préférés de formule (8), on peut citer par exemple le 2,6-diphényl-1,7-dihydro-benzo[1,2-d;4,5-d']-di-imidazole correspondant à la formule



ou le 2,6-distyryl-1,7-dihydro-benzo[1,2-d ; 4,5-d']-di-imidazole ou encore le 2,6-di(p-tert-butylstyryl)-1,7-dihydrobenzo[1,2-d ; 4,5-d']-di-imidazole, qui peuvent être préparés selon la demande EP 0 669 323.

Comme composé préféré de formule (9), on peut citer le 5,5'-bis-[(phényl-2)-benzimidazole] de formule :



dont la préparation est décrite dans J. Chim. Phys., 64, 1602 (1967).

Parmi ces composés organiques insolubles filtrant le rayonnement UV, on préfère tout particulièrement le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)benzoxazole, le 6-méthoxy-2,2'-bis-benzimidazole, le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)-benzothiazole, le 1,4-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,4-phénylène-bis-(2-benzimidazolyle), le 1,3-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,2-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,2-phénylène-bis-(2-benzimidazolyle) et le 1,4-phénylène-bis-(N-triméthylsilylméthyl-2-benzimidazolyle).

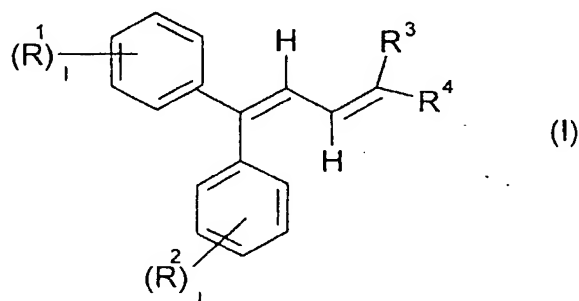
Une autre famille particulière de filtres organiques insolubles conformes à l'invention sont les sels de métaux polyvalents (par exemple Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} ,

Ba²⁺, Al³⁺ ou Zr⁴⁺) de filtres organiques sulfoniques ou carboxyliques tels que les sels de métaux polyvalents de dérivés sulfonés de benzylidène camphre tels que ceux décrits dans la demande FR-A 2 639 347 ; les sels de métaux polyvalents de dérivés sulfonés de benzimidazole tels que ceux décrits dans la demande EP-A-893119 ; les sels de métaux polyvalents de dérivés d'acide cinnamique tels que ceux décrits dans la demande JP-87 166 517.

On peut également citer les complexes de métaux ou d'ammonium ou d'ammonium substitué de filtres organiques UV-A et/ou UV-B tels que décrits dans les demandes de brevet WO93/10753, WO93/11095 et WO95/05150.

Le ou les filtres UV insolubles de l'invention sont présents à une concentration totale comprise entre 0,5 et 15% en poids environ, et de préférence entre 1 et 10 % en poids environ, par rapport au poids total de la composition.

Parmi les composés 4,4-diarylbutadiènes conformes à l'invention préférés, on peut choisir les composés répondant à la formule (I) suivante :



dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :

- R¹ et R², identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₂₀, linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en C₂-C₁₀ ; un radical alcoxy en C₁-C₁₂ ; un radical cycloalkyle en C₃-C₁₀ ; un radical cycloalcényle en C₃-C₁₀ ; un radical alcoxycarbonyle en C₁-C₂₀ linéaire ou ramifié ; un radical monoalkylamino en C₁-C₁₂, linéaire ou ramifié ; un radical dialkylamino en C₁-C₁₂, linéaire ou ramifié ; un aryle ; un hétéroaryle ou un substituant hydrosolubilisant choisi parmi un groupe carboxylate, un groupe sulfonate ou un reste ammonium ;
- R³ désigne un groupe COOR⁵ ; COR⁵ ; CONR⁵R⁶ ; CN ; un radical alkyle en C₁-C₂₀, linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en C₂-C₁₀ ; un radical cycloalkyle en C₃-C₁₀ ; un radical bicycloalkyle en C₇-C₁₀ ; un radical cycloalcényle en C₃-C₁₀ ; un radical bicycloalcényle en C₇-C₁₀ ; un aryle en C₆-C₁₈ ; un hétéroaryle en C₃-C₇ ;
- R⁴ désigne un groupe COOR⁶ ; COR⁶ ; CONR⁵R⁶ ; CN ; un radical alkyle en C₁-C₂₀, linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en C₂-C₁₀ ; un radical cycloalkyle en C₃-C₁₀ ; un radical bicycloalkyle en C₇-C₁₀ ; un radical cycloalcényle en C₃-C₁₀ ; un radical bicycloalcényle en C₇-C₁₀ ; un aryle ; un hétéroaryle ;
- R⁵ et R⁶, identiques ou différents, désignent hydrogène ; [V]_o-R⁷, C₁-C₆-alkylène-SO₃U ; C₁-C₆-alkylène-PO₃U ; C₁-C₆-alkylène-N(R⁸)₃⁺B⁻ ; un radical alkyle en C₁-C₂₀, linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en C₂-C₁₀ ; un radical cycloalkyle en C₃-C₁₀ ; un radical bicycloalkyle en C₇-C₁₀ ; un radical

- cycloalcényle en C₃-C₁₀ ; un radical cycloalcényle en C₇-C₁₀ ; un aryle ; un hétéroaryle ; V désigne un groupe -CH₂-CH₂-W-, -CH₂CH₂CH₂W-, -CH(CH₃)-CH₂-W-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-W-, -CH₂-CH(CH₂CH₃)-W- ;
 - B désigne Cl, Br, I, SO₄R⁹ ;
 5 - U désigne hydrogène, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Li⁺, Al³⁺, -N(R⁸)₄⁺
 - W désigne O ou NH ;
 - R⁷ et R⁸ identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆, linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en C₂-C₆, linéaire ou ramifié ; un radical acyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié ;
 10 - R⁹ désigne hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆, linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en C₂-C₆ ;
 - l varie de 1 à 3 ;
 - o varie de 0 à 150.
- 15 Comme radicaux alkyle en C₁-C₂₀, on peut citer par exemple : méthyle, éthyle, n-propyle, 1-méthyléthyle, n-butyle, 1-méthylpropyle, 2-méthylpropyle, 1,1-diméthyléthyle, n-pentyle, 1-méthylbutyle, 2-méthylbutyle, 3-méthylbutyle, 2,2-diméthylpropyle, 1-éthylpropyle, n-hexyle, 1,1-diméthylpropyle, 1,2-diméthylpropyle, 1-méthylpentyle, 2-méthylpentyle, 3-méthylpentyle, 4-méthylpentyle, 1,1-diméthylbutyle, 1,2-diméthylbutyle, 1,3-diméthylbutyle, 2,2-diméthylbutyle, 2,3-diméthylbutyle, 3,3-diméthylbutyle, 1-éthylbutyle, 2-éthylbutyle, 1,2,2-triméthylpropyle, 1-éthyl-1-méthylpropyle, 1-éthyl-2-méthylpropyle, n-heptyle, n-octyle, n-nonyle, n-décyle, n-undécyle, n-dodécyle, n-tridécyle, n-tétradécyle, n-pentadécyle, n-hexadécyle, n-heptadécyle, n-octadécyle, n-nonadécyle ou n-eicosyle.
- 20 Comme groupes alcényle en C₂-C₁₀, on peut citer par exemple : éthényle, n-propényle, 1-méthyléthényle, n-butényle, 1-méthylpropényle, 2-méthylpropényle, 1,1-diméthyléthényle, n-pentényle, 1-méthylbutényle, 2-méthylbutényle, 3-méthylbutényle, 2,2-diméthylpropényle, 1-éthylpropényle, n-hexényle, 1,1-diméthylpropényle, 1,2-diméthylpropényle, 1-méthylpentényle, 2-méthylpentényle, 3-méthylpentényle, 4-méthylpentényle, 1,1-diméthylbutényle, 1,2-diméthylbutényle, 1,3-diméthylbutényle, 2,2-diméthylbutényle, 2,3-diméthylbutényle, 3,3-diméthylbutényle, 1-éthylbutényle, 2-éthylbutényle, 1,1,2-triméthylpropényle, 1-éthyl-1-méthylpropényle, 1-éthyl-2-méthylpropényle, n-heptényle, n-octényle, n-nonényle, n-décényle.
- 30 Comme radicaux alcoxy en C₁-C₁₂ pour les radicaux R¹ et R², on peut citer : méthoxy, n-propoxy, 1-méthyléthoxy, 1-méthylpropoxy, n-pentoxy, 3-méthylbutoxy, 2,2-diméthylpropoxy, 1-méthyl-1-éthylpropoxy, octoxy, éthoxy, n-propoxy, n-butoxy, 2-méthylpropoxy, 1,1-diméthylpropoxy, hexoxy, heptoxy, 2-éthylhexoxy.
- 35 Comme radicaux cycloalkyles en C₃-C₁₀ pour les radicaux R⁶ et R⁷, on peut citer par exemple : cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, 1-méthylcyclopropyle, 1-éthylcyclopropyle, 1-propylcyclopropyle, 1-butylcyclopropyle, 1-pentylcyclopropyle, 1-méthyl-1-butylcyclopropyle, 1,2-diméthylcyclopropyle, 1-méthyl-2-éthylcyclopropyle, cyclooctyle, cyclononyle
- 40 ou cyclodécyle.
- 45
- 50

Comme radicaux cycloalcényles en C₃-C₁₀ ayant une ou plusieurs doubles liaisons, pour les radicaux R⁶ et R⁷, on peut citer : cyclobutényle, cyclopentényle, cyclopentadiényle, cyclohexényle, 1,3-cyclohexadiényle, 1,4-cyclohexadiényle, cycloheptényle, cycloheptatriényle, cyclooctényle, 1,5-cyclooctadiényle, cyclooctétraényle, cyclononényle ou cyclodécényle.

Les radicaux cycloalkyles ou cycloalcényles peuvent comporter un ou plusieurs substituants (de préférence de 1 à 3) choisis par exemple parmi halogène comme chlore, fluor ou brome ; cyano ; nitro ; amino ; C₁-C₄-alkylamino ; C₁-C₄ dialkylamino ; C₁-C₄alkyle ; C₁-C₄-alcoxy ; hydroxy ; ils peuvent également comporter de 1 à 3 hétéroatomes comme soufre, oxygène ou azote dont les valences libres peuvent être saturées par un hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄.

Comme radicaux acyle, on peut citer par exemple formyle, acétyle, propionyle, ou n-butyryle.

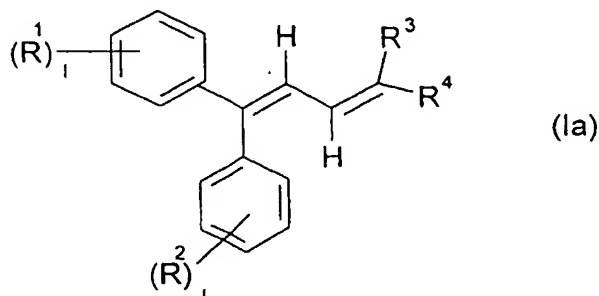
Les groupes bicycloalkyles ou bicycloalcényles sont choisis par exemple parmi les terpènes bicycliques comme les dérivés de pinane, de bornane, de pinène ou de camphre ou d'adamantane.

Les groupes ayles sont de préférence choisis parmi les cycles phényle ou naphthyle, lesquels pouvant comporter un ou plusieurs substituants (de préférence de 1 à 3) choisis par exemple parmi halogène comme chlore, fluor ou brome ; cyano ; nitro ; amino ; C₁-C₄-alkylamino ; C₁-C₄ dialkylamino ; C₁-C₄alkyle ; C₁-C₄-alcoxy ; hydroxy. On préfère plus particulièrement phényle, méthoxyphényle et naphthyle.

Les groupes hétéroaryles comportent en général un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi soufre, oxygène ou azote.

Les groupes hydrosolubilisants sont par exemple des groupes carboxylates, sulfonates et plus particulièrement leurs sels avec des cations physiologiquement acceptables comme les sels de métaux alcalins ou les sels de trialkylammonium comme les sels de tri(hydroxyalkyl)ammonium ou de 2-méthylpropan-1-ol-2-ammonium. On peut également citer les groupes ammonium comme les alkylammoniums et leurs formes salifiées avec des anions physiologiquement acceptables.

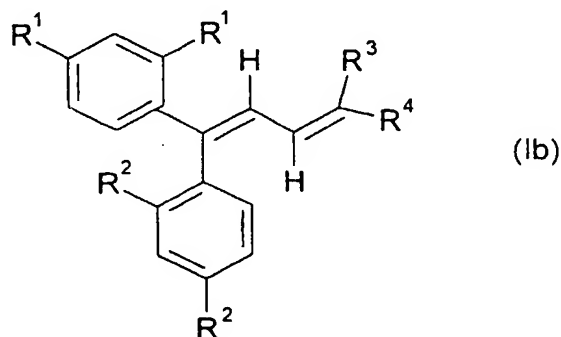
Les composés de formule (I) préférentiels sont choisis parmi ceux de formule (Ia) suivante :



dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :

- 5 - R¹ et R², identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₈ ; un radical alcoxy en C₁-C₈ ; un substituant hydrosolubilisant choisi parmi un groupe carboxylate, un groupe sulfonate ou un reste ammonium ;
- R³ désigne un groupe COOR⁵ ; CONR⁵R⁶ ; CN ;
- R⁴ désigne un groupe COOR⁶ ; CONR⁵R⁶ ;
- 10 - R⁵ désigne hydrogène ; [V]₀-R⁷ ; C₁-C₆-alkylène-SO₃U ; C₁-C₆-alkylène-N(R⁸)₃⁺ B⁻ ;
- R⁶ désigne [V]₀-R⁷ ; C₁-C₆-alkylène-SO₃U ; C₁-C₆-alkylène-N(R⁸)₃⁺ B⁻ ;
- V désigne un groupe -CH₂-CH₂-O-, -CH₂CH₂CH₂O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-,
- B désigne Cl, Br, I, SO₄R⁹ ;
- 15 - U désigne hydrogène, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Li⁺, Al³⁺, -N(R⁸)₄⁺
- R⁷, R⁸ et R⁹ identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₃, linéaire ou ramifié ;
- o varie de 0 à 50.
- l varie de 1 à 3

Les composés de formule (I) encore plus préférentiels sont choisis parmi ceux répondant à la formule (Ib) suivante :

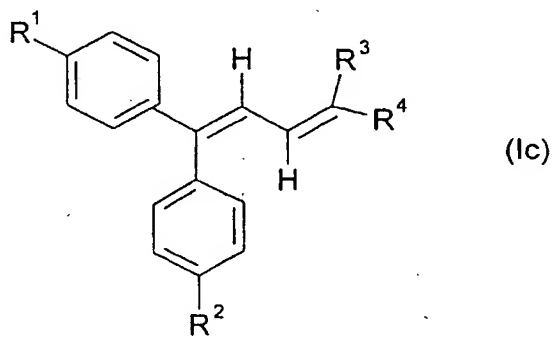


- 25 dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :
- R¹ et R², identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₈ ; un radical alcoxy en C₁-C₈ ;
- R³ désigne un groupe COOR⁵ ; CONR⁵R⁶ ; CN ;
- 30 - R⁴ désigne un groupe COOR⁶ ; CONR⁵R⁶ ;

- R^5 désigne hydrogène ; $[V]_o-R^7$; C_1-C_6 -alkylène- SO_3U ; C_1-C_6 -alkylène- $N(R^8)_3^+ B^-$;
- R^6 désigne $[V]_o-R^7$; C_1-C_6 -alkylène- SO_3U ; C_1-C_6 -alkylène- $N(R^8)_3^+ B^-$;
- V désigne un groupe $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2CH_2CH_2O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$,
- 5 - B désigne Cl , Br , I , SO_4R^9 ;
- U désigne hydrogène, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , Al^{3+} , $-N(R^8)_4^+$
- R^7 , R^8 et R^9 identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_3 , linéaire ou ramifié ;
- o varie de 0 à 50.

10

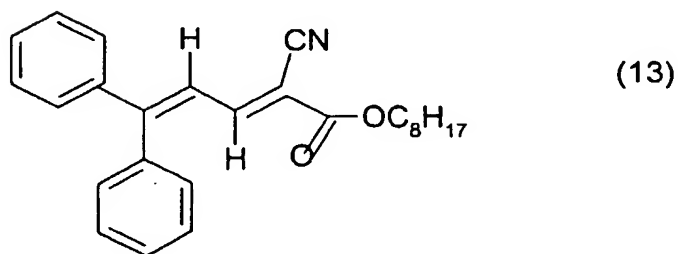
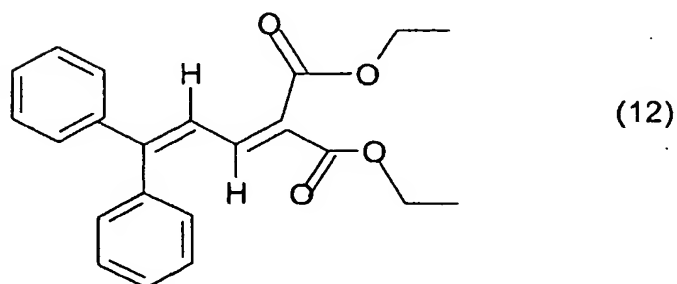
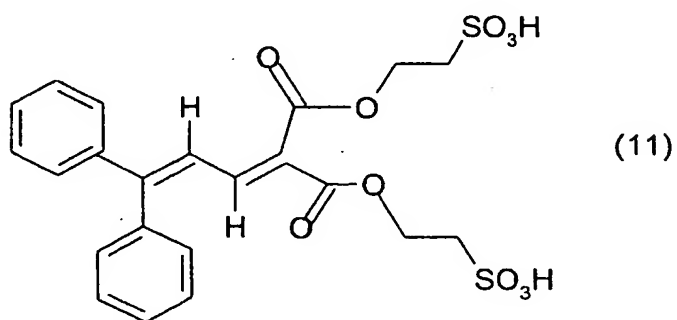
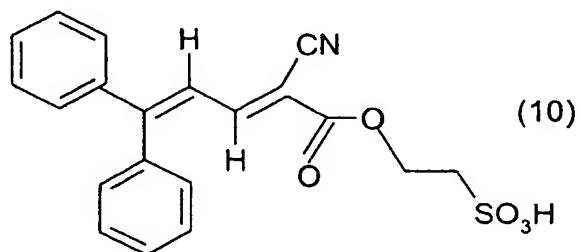
Les composés de formule (I) encore plus préférentiels sont choisis parmi ceux répondant à la formule (Ic) suivante :

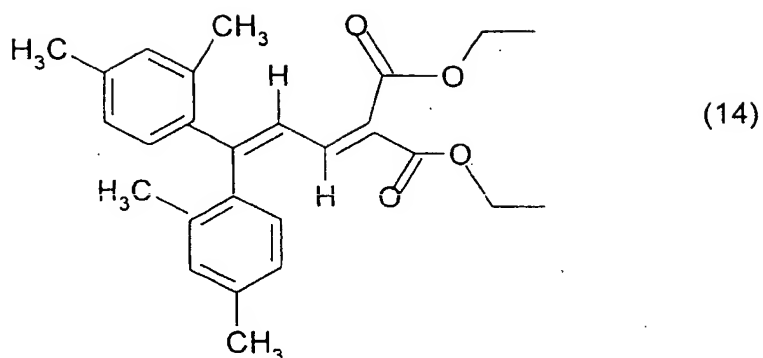


- 15 dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :
- R^1 et R^2 , identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_8 ; un radical alcoxy en C_1-C_8 ;
 - R^3 désigne un groupe $COOR^5$; $CONR^5R^6$; CN ;
 - 20 - R^4 désigne un groupe $COOR^6$; $CONR^5R^6$;
 - R^5 désigne hydrogène ; $[V]_o-R^7$; C_1-C_6 -alkylène- SO_3U ; C_1-C_6 -alkylène- $N(R^8)_3^+ B^-$;
 - R^6 désigne $[V]_o-R^7$; C_1-C_6 -alkylène- SO_3U ; C_1-C_6 -alkylène- $N(R^8)_3^+ B^-$;
 - V désigne un groupe $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2CH_2CH_2O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$,
 - 25 - B désigne Cl , Br , I , SO_4R^9 ;
 - U désigne hydrogène, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , Al^{3+} , $-N(R^8)_4^+$
 - R^7 , R^8 et R^9 identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_3 , linéaire ou ramifié ;
 - o varie de 0 à 50.

30

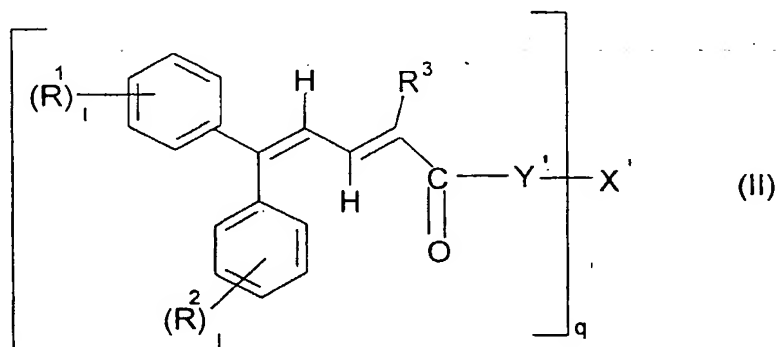
Les composés encore plus particulièrement préférés sont choisis parmi les composés suivants :



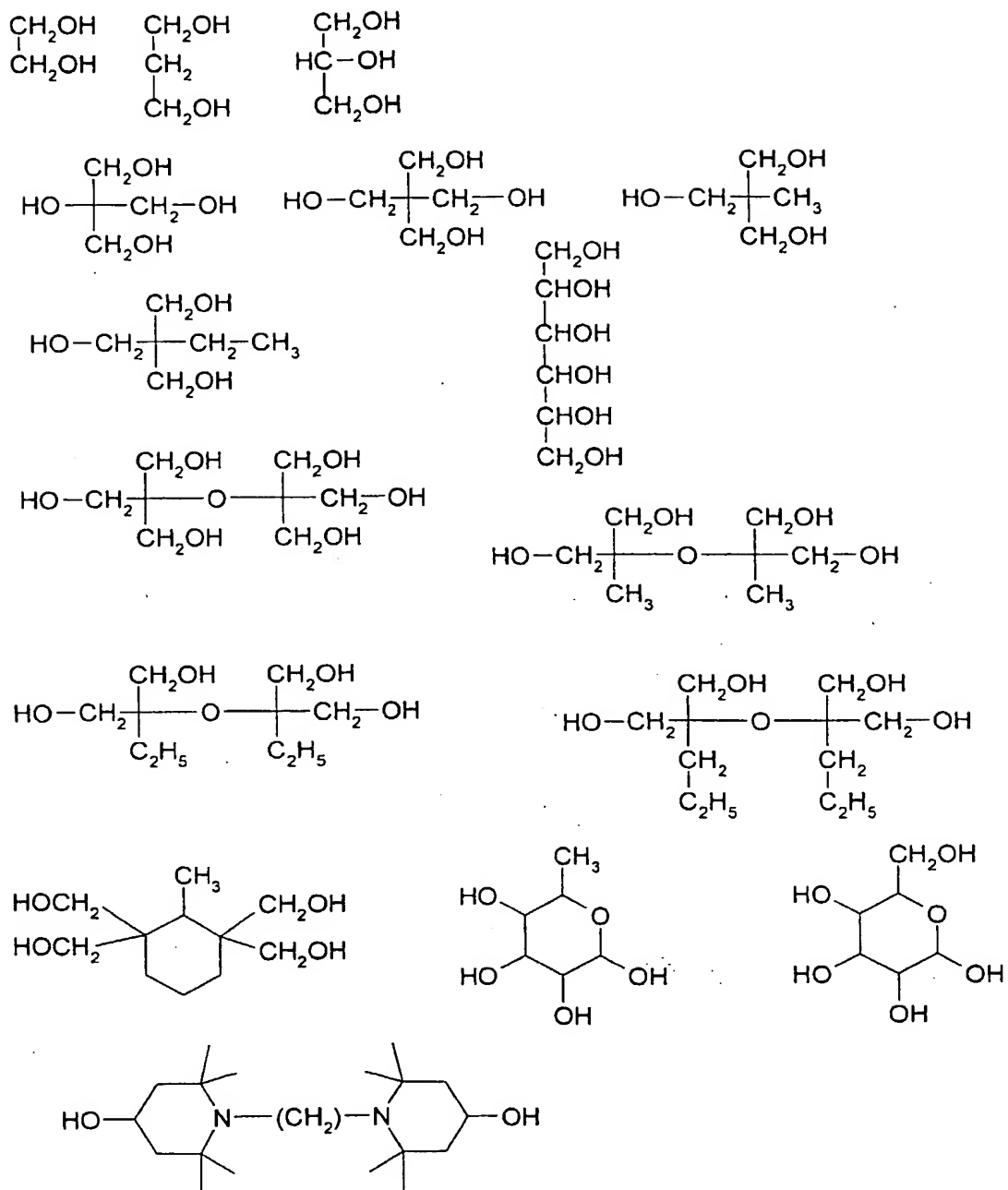


Les composés de formule (I) tels que définis ci-dessus sont connus en eux-mêmes et leurs structures et leurs synthèses sont décrites dans les demandes de brevet EP0967200 et DE19755649 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

Parmi les composés 4,4-diarylbutadiènes conformes à l'invention préférés, on peut également citer les oligomères répondant à la formule (II) suivante :



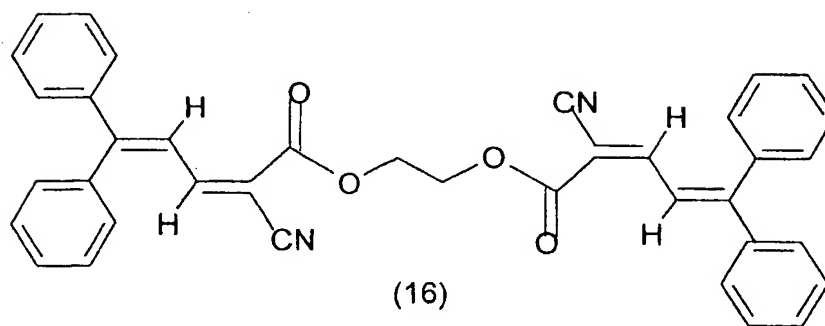
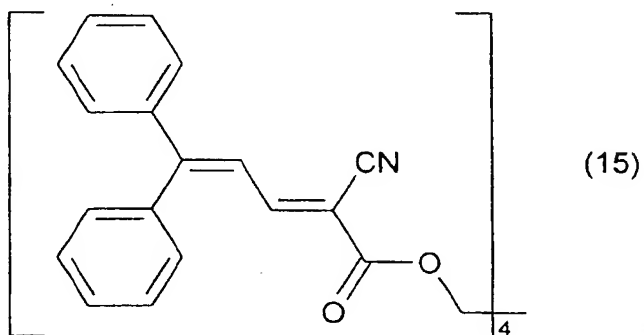
- 10 dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :
- R^1 , R^2 , R^3 et I ont les mêmes significations indiquées dans la formule (I) précédente ;
 - Y' désigne un groupe $-O-$ ou $-NR^{10}$.
 - 15 - R^{10} désigne hydrogène ; un radical alkyle en C_1-C_{20} , linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en C_2-C_{10} ; un radical cycloalkyle en C_3-C_{10} ; un radical bicycloalkyle en C_7-C_{10} ; un radical cycloalcényle en C_3-C_{10} ; un radical bicycloalcényle en C_7-C_{10} ; un aryle ; un hétéroaryle ;
 - 20 - X' désigne un reste de polyol linéaire ou ramifié, aliphatique ou cycloaliphatique comprenant de 2 à 10 groupes hydroxy et de valence q ; la chaîne carbonée dudit reste pouvant être interrompue par un ou plusieurs atomes de soufre ou d'oxygène ; un ou plusieurs groupes imines ; un ou plusieurs alkylimino en C_1-C_4 ;
 - q varie de 2 à 10.
 - 25 X' est un reste polyol contenant de 2 à 10 groupes hydroxyles et notamment :

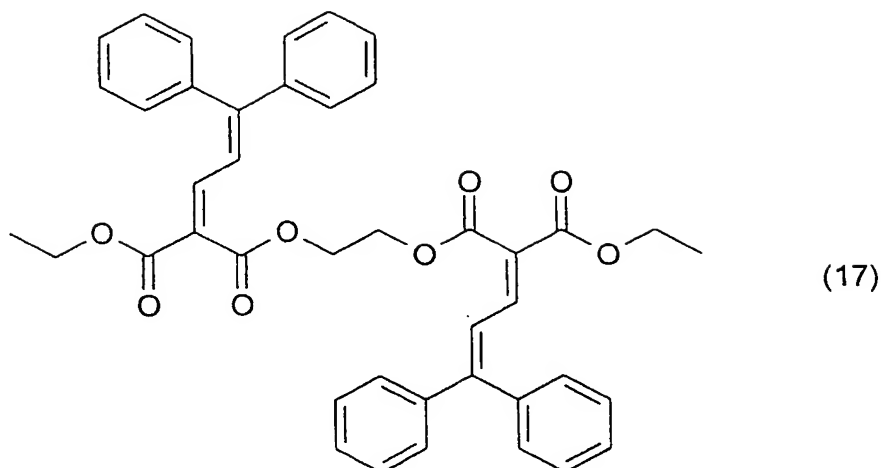


- Les composés plus préférentiels de formule (II) sont ceux pour lesquels :
- R^1 et R^2 , identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en
 - 5 C_1 - C_{12} ; un radical alcoxy en C_1 - C_8 ; un substituant hydrosolubilisant choisi parmi un groupe carboxylate, un groupe sulfonate ou un reste ammonium ;
 - R^3 désigne un groupe $COOR^5$; $CONR^5R^6$; CN ; un radical cycloalkyle en C_3 - C_{10} ; un radical bicycloalkyle en C_7 - C_{10} ;
 - R^5 et R^6 , identiques ou différents, désignent un radical alkyle
 - 10 en C_1 - C_{20} , linéaire ou ramifié ; un radical cycloalkyle en C_3 - C_{10} ; un radical bicycloalkyle en C_7 - C_{10} ; naphtyle ou phényle éventuellement substitué ;
 - X' désigne un reste de polyol comprenant de 2 à 6 groupes hydroxy et plus particulièrement de 2 à 4.

Les composés encore plus préférentiels de formule (II) sont ceux pour lesquels :
 - X' désigne un reste d'éthanol ou de pentaérythrol.

- 5 Les composés de formule (II) encore plus particulièrement préférés sont choisis parmi les composés suivants :





Les composés de formule (II) tels que définis ci-dessus sont connus en eux-mêmes et leurs structures et leurs synthèses sont décrites dans la demande de brevet EP-A-1008586 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

Les composés 4,4-diarylbutadiène conformes à l'invention sont présents de préférence dans la composition de l'invention dans des proportions allant de 1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les compositions conformes à l'invention peuvent contenir en plus des filtres UV organiques solubles actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B. Ils sont choisis notamment parmi les anthranilates ; les dérivés cinnamiques ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine tels que ceux décrits dans les demandes de brevet US 4367390, EP863145, EP517104, EP570838, EP796851, EP775698, EP878469 et EP933376 ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de β,β' -diphénylacrylate ; les dérivés de benzotriazole ; les dérivés de benzalmalonate ; les dérivés de benzimidazole ; les imadazolines ; les dérivés bis-benzoazole tels que décrits dans les brevets EP669323 et US 2,463,264 ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les polymères filtres et silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande WO93/04665 ; les dimères dérivés d' α -alkylstyrène tels que ceux décrits dans la demande de brevet DE19855649 ainsi que leurs mélanges.

Comme exemples de filtres organiques solubles complémentaires actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B, on peut citer désignés ci-dessus sous leur nom INCI :

Dérivés de l'acide para-aminobenzoïque :

- PABA,
- Ethyl PABA,
- Ethyl Dihydroxypropyl PABA,
- Ethylhexyl Diméthyl PABA vendu notamment sous le nom « ESCALOL 507 » par ISP,
- Glyceryl PABA,

- PEG-25 PABA vendu sous le nom « UVINUL P25 » par BASF,

Dérivés salicyliques :

- 5 - Homosalate vendu sous le nom « EUSOLEX HMS » par RONA/EM INDUSTRIES,
- Ethylhexyl Salicylate vendu sous le nom « NEO HELIOPAN OS » par HAARMANN et REIMER,
- Dipropyleneglycol Salicylate vendu sous le nom « DIPSAL » par SCHER,
- 10 - TEA Salicylate, vendu sous le nom « NEO HELIOPAN TS » par HAARMANN et REIMER,

Dérivés du dibenzoylméthane :

- Butyl Methoxydibenzoylmethane vendu notamment sous le nom commercial « PARSOL 1789 » par HOFFMANN LA ROCHE,
- 15 - Isopropyl Dibenzoylmethane,

Dérivés cinnamiques :

- Ethylhexyl Methoxycinnamate vendu notamment sous le nom commercial « PARSOL MCX » par HOFFMANN LA ROCHE,
- 20 - Isopropyl Methoxy cinnamate,
- Isoamyl Methoxy cinnamate vendu sous le nom commercial « NEO HELIOPAN E 1000 » par HAARMANN et REIMER,
- Cinoxate,
- DEA Methoxycinnamate,
- 25 - - Diisopropyl Methylcinnamate,
- Glyceryl Ethylhexanoate Dimethoxycinnamate

Dérivés de β,β' -diphénylacrylate :

- 30 - Octocrylene vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N539 » par BASF,
- Etocrylene, vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N35 » par BASF,

Dérivés de la benzophénone :

- 35 - Benzophenone-1 vendu sous le nom commercial « UVINUL 400 » par BASF,
- Benzophenone-2 vendu sous le nom commercial « UVINUL D50 » par BASF
- Benzophenone-3 ou Oxybenzone, vendu sous le nom commercial « UVINUL M40 » par BASF,
- Benzophenone-4 vendu sous le nom commercial « UVINUL MS40 » par
- 40 - BASF,
- Benzophenone-5
- Benzophenone-6 vendu sous le nom commercial « HELISORB 11 » par NORQUAY
- Benzophenone-8 vendu sous le nom commercial « SPECTRA-SORB UV-24 »
- 45 - PAR AMERICAN CYANAMID
- Benzophenone-9 vendu sous le nom commercial « UVINUL DS-49 » par BASF,
- Benzophenone-12

Dérivé du benzylidène camphre :

- 50 - 3-Benzylidene camphor fabriqué sous le nom « MEXORYL SD » par CHIMEX,

- 4-Methylbenzylidene camphor vendu sous le nom « EUSOLEX 6300 » par MERCK ,
- Benzylidene Camphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SL » par CHIMEX,
- 5 - Camphor Benzalkonium Methosulfate fabriqué sous le nom « MEXORYL SO » par CHIMEX,
- Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SX » par CHIMEX,
- Polyacrylamidomethyl Benzylidene Camphor fabriqué sous le nom
- 10 « MEXORYL SW » par CHIMEX,

Dérivés du phenyl benzimidazole :

- Phénylbenzimidazole Sulfonic Acid vendu notamment sous le nom commercial « EUSOLEX 232 » par MERCK,
- 15 - Benzimidazilate vendu sous le nom commercial commercial « NEO HELIOPAN AP » par HAARMANN et REIMER,

Dérivés de la triazine :

- Anisotriazine vendu sous le nom commercial «TINOSORB S » par CIBA
- 20 GEIGY,
- Ethylhexyl triazone vendu notamment sous le nom commercial «UVINUL T150 » par BASF,
- Diethylhexyl Butamido Triazone vendu sous le nom commercial « UVASORB HEB » par SIGMA 3V,

25

Dérivés de benzotriazole :

- Drometrizole Trisiloxane vendu sous le nom « SILATRIZOLE » par RHODIA CHIMIE ,

Dérivés anthraniliques :

- Menthyl anthranilate vendu sous le nom commercial commercial « NEO HELIOPAN MA » par HAARMANN et REIMER,

Dérivés d'imidazolines :

- 35 - Ethylhexyl Dimethoxybenzylidene Dioxoimidazoline Propionate,

Dérivés de benzalmalonate :

- Polyorganosiloxane à fonction benzalmalonate vendu sous la dénomination commerciale « PARSOL SLX » par HOFFMANN LA ROCHE et leurs mélanges.

40

Les filtres UV organiques solubles complémentaires plus particulièrement préférés sont choisis parmi les composés suivants :

- Ethylhexyl Salicylate,
- Butyl Methoxydibenzoylmethane,
- 45 - Ethylhexyl Methoxycinnamate,
- Octocrylene,
- Phénylbenzimidazole Sulfonic Acid,
- Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic,,
- Benzophenone-3,
- 50 - Benzophenone-4,

- Benzophenone-5,
 - 4-Methylbenzylidene camphor,
 - Benzimidazilate,
 - Anisotriazine,
 - 5 - Ethylhexyl triazone,
 - Diethylhexyl Butamido Triazone,
 - Drometrisole Trisiloxane,
- et leurs mélanges.
- 10 Le ou les filtres UV solubles complémentaires sont généralement présent dans des concentrations allant de 0,15 à 15 % en poids environ, et de préférence de 1 à 10 % en poids environ, par rapport au poids total de la composition.
- Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des agents de bronzage et/ou de brunissage artificiels de la peau (agents autobronzants), tels
- 15 que par exemple de la dihydroxyacétone (DHA).
- La composition peut comprendre en outre, des pigments ou des nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non, tels que les oxydes de titane, de zinc, de fer, de zirconium, de cérium et leurs mélanges, enrobés ou non.
- 20 Les compositions de l'invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques notamment choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les antioxydants, les agents anti radicaux libres, les opacifiants, les stabilisants, les émoullissants, les silicones, les α -hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents
- 25 hydratants, les vitamines, les agents répulsifs contre les insectes, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les antiinflammatoires, les antagonistes de substance P, les charges, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique, en particulier pour la fabrication de compositions antisolaires sous
- 30 forme d'émulsions.
- Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leurs mélanges, et ils comprennent également les acides gras, les alcools gras et les esters d'acides gras. Les huiles peuvent être choisies parmi les huiles animales, végétales, minérales ou de synthèse et notamment parmi l'huile de vaseline,
- 35 l'huile de paraffine, les huiles de silicone, volatiles ou non, les isoparaffines, les polyoléfinés, les huiles fluorées et perfluorées. De même, les cires peuvent être choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse connues en soi.
- Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs.
- 40 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses, en particulier l'effet de synergie, attachées intrinsèquement aux compositions conformes à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas,
- 45 altérées par la ou les adjonctions envisagées.
- Les compositions de l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art, en particulier celles destinées à la préparation d'émulsions de type huile-dans-eau ou eau-dans-huile.

Ces compositions peuvent se présenter en particulier sous forme d'émulsion, simple ou complexe (H/E, E/H, H/E/H ou E/H/E) telle qu'une crème, un lait, un gel ou un gel crème, de poudre, de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

5

Lorsqu'il s'agit d'une émulsion, la phase aqueuse de celle-ci peut comprendre une dispersion vésiculaire non ionique préparée selon des procédés connus (Bangham, Standish and Watkins. J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR2315991 et FR2416008).

10

La composition cosmétique de l'invention peut être utilisée comme composition protectrice de l'épiderme humain ou des cheveux contre les rayons ultraviolets, comme composition antisolaire ou comme produit de maquillage.

15

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection de l'épiderme humain contre les rayons UV, ou comme composition antisolaire, elle peut se présenter sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, sous forme de dispersion vésiculaire non ionique ou encore sous forme d'émulsion, de préférence de type huile-dans-eau, telle qu'une crème ou un lait, sous forme de pommade, de gel, de gel crème, de bâtonnet solide, de poudre, de stick, de mousse aérosol ou de spray.

20

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection des cheveux contre les rayons UV, elle peut se présenter sous forme de shampooing, de lotion, de gel, d'émulsion, de dispersion vésiculaire non ionique et constituer par exemple une composition à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, une lotion ou un gel coiffants ou traitants, une lotion ou un gel pour le brushing ou la mise en plis, une composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux.

25

30

Lorsque la composition est utilisée comme produit de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau, tel que crème de traitement de l'épiderme, fond de teint, bâton de rouge à lèvres, fard à paupières, fard à joues, mascara ou ligneur encore appelé "eye liner", elle peut se présenter sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, comme des émulsions huile dans eau ou eau dans huile, des dispersions vésiculaires non ioniques ou encore des suspensions.

35

A titre indicatif, pour les formulations antisolaires conformes à l'invention qui présentent un support de type émulsion huile-dans-eau, la phase aqueuse (comprenant notamment les filtres hydrophiles) représente généralement de 50 à 95% en poids, de préférence de 70 à 90% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation, la phase huileuse (comprenant notamment les filtres lipophiles) de 5 à 50% en poids, de préférence de 10 à 30% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation, et le ou les (co)émulsionnant(s) de 0,5 à 20% en poids, de préférence de 2 à 10% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation.

40

45

Comme indiqué en début de description, un autre objet de la présente invention réside dans l'utilisation d'une composition selon l'invention pour la fabrication de

compositions cosmétiques pour la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.

- 5 Un autre objet de la présente invention réside dans l'utilisation d'un polymère amphiphile tel que défini précédemment pour la fabrication d'une composition cosmétique ou dermatologique photoprotectrice contenant au moins un filtre UV organique insoluble dans ladite émulsion, dans le but d'augmenter la résistance à l'eau de son pouvoir filtrant (rémanence à l'eau).
- 10 Des exemples concrets, mais nullement limitatifs, illustrant l'invention, vont maintenant être donnés.

15

COMPOSITION	EX 1
Mélange mono /distéarate de glycerol / stéarate de polyéthylène glycol (100 OE) (ARLACEL 165 FL - ICI)	2
Alcool stéarylique (LANETTE 18 - HENKEL)	1
Acide stéarique d'huile de palme (STEARINE TP - STEARINERIE DUBOIS)	2.5
Polydiméthylsiloxane (DOW CORNING 200 FLUID - DOW CORNING)	0.5
Benzoate d'alcools en C12/C15 (WITCONOL TN -WITCO)	20
Triéthanolamine	0.5
Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphénol, (MIXXIM BB/100 FAIRMOUNT CHEMICAL sous forme solide, ou TINOSORB M, CIBA SPECIALTY CHEMICALS sous forme de dispersion aqueuse)	5
Composé de formule (10)	8
Glycérine	4
Triéthanolamine	0.3
Acide polyacrylique (SYNTHALEN K - 3V)	0.4
Conservateurs	qs
Eau déminéralisée qsp	100 g

COMPOSITION	EX 2
Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné (33 OE) 80/20 (SINNOWAX AO -HENKEL)	7
Mélange de mono et distéarate de glycérol (CERASYNT SD-V ISP)	2
Alcool cétylique	1.5
Polydiméthyl siloxane (DOW CORNING 200 FLUID -DOW CORNING)	1.5
Huile de vaseline	15
Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphénol, (MIXXIM BB/100 FAIRMOUNT CHEMICAL sous forme solide, ou TINOSORB M, CIBA SPECIALTY CHEMICALS sous forme de dispersion aqueuse)	3
Composé de formule (11)	6
Dioxyde titane (MT100T, TAYCA)	5
Glycérine	15
Conservateurs	qs
Eau déminéralisée qsp	100 g

5

COMPOSITION	EX 3
Mélange mono /distéarate de glycerol / stéarate de polyéthylène glycol (100 OE) (ARLACEL 165 FL - ICI)	2
Alcool stéarylique (LANETTE 18 - HENKEL)	1
Acide stéarique d'huile de palme (STEARINE TP - STEARINERIE DUBOIS)	2.5
Poly diméthylsiloxane (DOW CORNING 200 FLUID - DOW CORNING)	0.5
Benzoate d'alcools en C12/C15 (WITCONOL TN -WITCO)	20
triéthanolamine	0.5
Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphénol, (MIXXIM BB/100 FAIRMOUNT CHEMICAL sous forme solide, ou TINOSORB M, CIBA SPECIALTY CHEMICALS sous forme de dispersion aqueuse)	5
Composé de formule (13)	8
Glycérine	4
Triéthanolamine	0.3
Acide polyacrylique (SYNTHALEN K - 3V)	0.4
Conservateurs	qs
Eau déminéralisée qsp	100 g

COMPOSITION	EX 4
Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné (33 OE) 80/20 (SINNOWAX AO -HENKEL)	7
Mélange de mono et distéarate de glycérol (CERASYNT SD-V ISP)	2
Alcool cétylique	1.5
Polydiméthyl siloxane (DOW CORNING 200 FLUID -DOW CORNING)	1.5
Huile de vaseline	15
Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphénol, (MIXXIM BB/100 FAIRMOUNT CHEMICAL sous forme solide, ou TINOSORB M, CIBA SPECIALTY CHEMICALS sous forme de dispersion aqueuse)	3
Composé de formule (15)	6
Ethylhexyl Methoxycinnamate (PARSOL MCX HOFFMANN LA ROCHE)	7
Glycérine	15
Conservateurs	qs
Eau déminéralisée qsp	100 g

COMPOSITION	EX 5
Mélange mono /distéarate de glycerol / stéarate de polyéthylène glycol (100 OE) (ARLACEL 165 FL - ICI)	2
Alcool stéarylique (LANETTE 18 - HENKEL)	1
Acide stéarique d'huile de palme (STEARINE TP - STEARINERIE DUBOIS)	2.5
Polydiméthylsiloxane (DOW CORNING 200 FLUID - DOW CORNING)	0.5
Benzoate d'alcools en C12/C15 (WITCONOL TN -WITCO)	20
Triéthanolamine	0.5
Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphénol, (MIXXIM BB/100 FAIRMOUNT CHEMICAL sous forme solide, ou TINOSORB M, CIBA SPECIALTY CHEMICALS sous forme de dispersion aqueuse)	5
Composé de formule (16)	8
Glycérine	4
Triéthanolamine	0.3
Acide polyacrylique (SYNTHALEN K - 3V)	0.4
Conservateurs	qs
Eau déminéralisée qsp	100 g

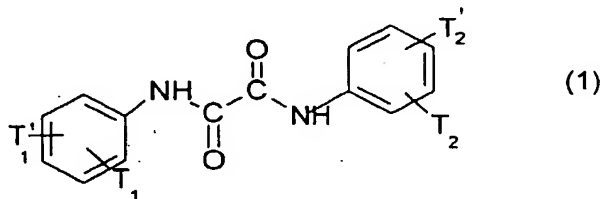
REVENDECATIONS

5

1. Composition cosmétique ou dermatologique à usage topique, en particulier pour la photoprotection de la peau et/ou des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un support cosmétiquement acceptable, au moins :
- 10 (a) de 0,5 à 15% en poids d'au moins un filtre UV organique, insoluble de taille de particule allant de 10 nm à 5 μ m, à titre de premier filtre et
- (b) de 0,5 à 15% en poids d'au moins un composé 4,4-diarylbutadiène à titre de second filtre, lesdits premier et second filtres étant présents dans lesdites,
- 15 compositions dans une proportion produisant une activité synergique au niveau des facteurs de protection solaires conférés.

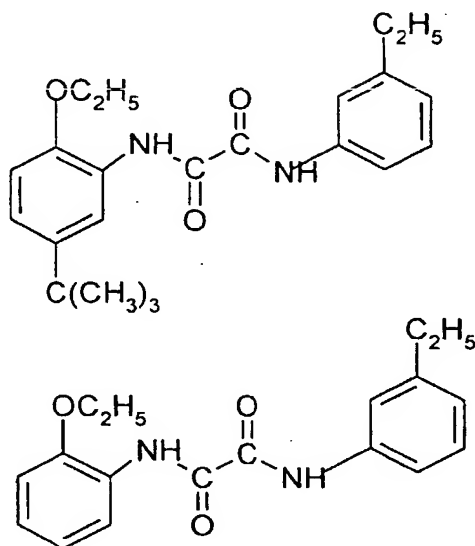
2. Composition selon la revendication 1, où le ou les filtres UV organiques insolubles sont choisis parmi les filtres UV organiques du type oxanilide, du type
- 20 triazine, du type benzotriazole, du type amide vinylique, du type cinnamide, du type benzazole.

3. Composition selon la revendication 2, où les filtres UV du type oxanilide est de formule
- 25



- 30 dans laquelle T_1 , T_1' , T_2 et T_2' désignent, identiques et différents, un radical alkyle en C_1 - C_8 ou un radical alcoxy en C_1 - C_8 .

4. Composition selon la revendication 3, où les filtres UV du type oxanilide sont choisis parmi les composés suivants :

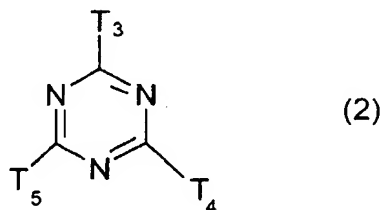


5. Composition selon la revendication 2, où les filtres UV du type triazine sont choisis parmi les dérivés insolubles de s-triazine portant des groupements benzalmalonates et/ou phénylcynoacrylates.

6. Composition selon la revendication 5, où les filtres UV du type triazine sont choisis parmi les composés suivants :

- la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diéthyle)-s-triazine,
- la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diisopropyle)-s-triazine,
- la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diméthyle)-s-triazine,
- la 2,4,6-tris(α -cyano-4-aminocinnamate d'éthyle)-s-triazine.

7. Composition selon la revendication 2, où les filtres UV insolubles du type triazine sont choisis parmi



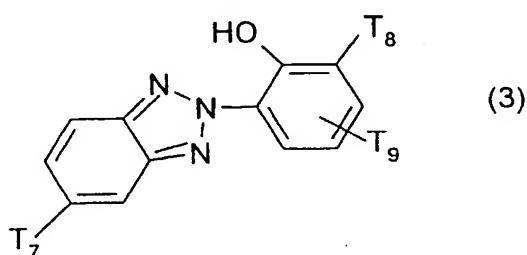
dans laquelle T_3 , T_4 , T_5 , indépendamment, sont phényle, phénoxy, pyrrolo, dans lesquels les phényle, phénoxy, pyrrolo sont éventuellement substitués par un, deux ou trois substituants choisis parmi OH, C_1 - C_{18} alkyle ou alkoxy, C_1 - C_{18} carboxyalkyle, C_5 - C_8 cycloalkyle, un groupe méthylidènecamphre, un groupe $-(CH=CH)_n(CO)-OT_6$, avec T_6 soit C_1 - C_{18} alkyle soit cinnamyle, et n vaut 0 ou 1.

8. Composition selon la revendication 2, où les filtres UV du type triazine sont choisis parmi les dérivés insolubles de s-triazine portant des groupements benzotriazoles et/ou benzothiazoles.

9. Composition selon la revendication 8, où les filtres UV du type triazine sont choisis parmi

- la 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-methyl) phenylamino]-s-triazine,
 - 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-ter-octyl) phénylamino]-s-triazine.

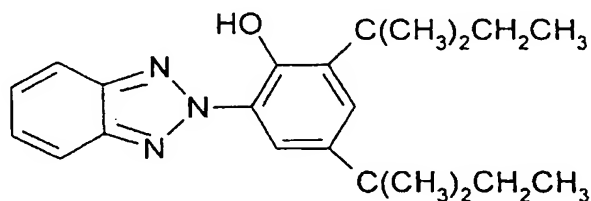
10. Composition selon la revendication 2, où les filtres UV organiques du type benzotriazole répondent à la formule (3) suivante :



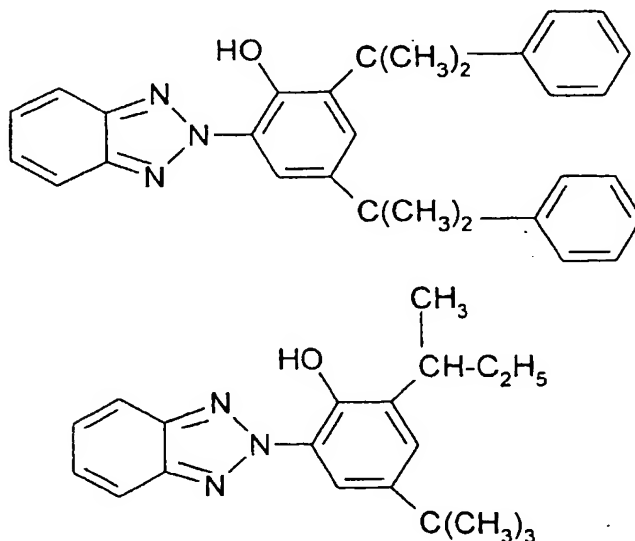
dans laquelle T₇ désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₁₈ ; T₈ et T₉, identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C₁-C₁₈ éventuellement substitué par un phényle.

15

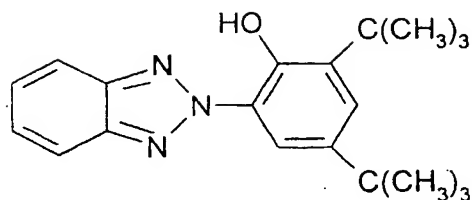
11. Composition selon la revendication 10, où le composé de formule (3) est choisi parmi les composés suivants :



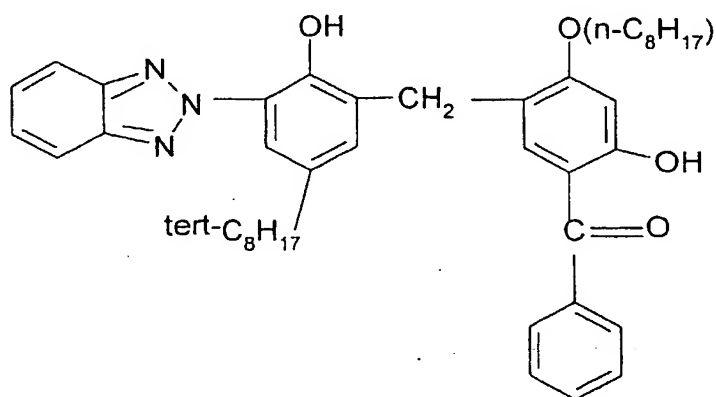
20



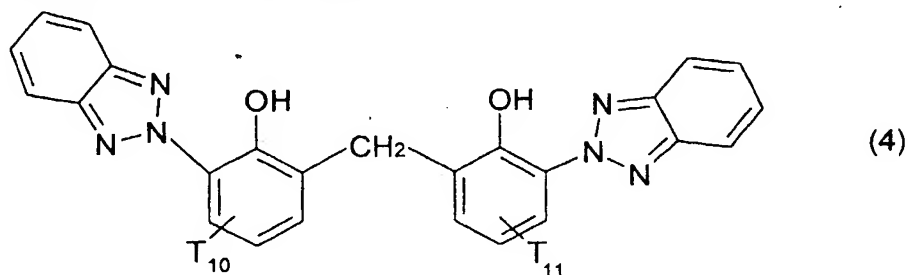
33



12. Composition selon la revendication 2, où le filtre UV insoluble est le [2,4'-dihydroxy-3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-2'-n-octoxy-5'-benzoyl] diphenylméthane de structure :

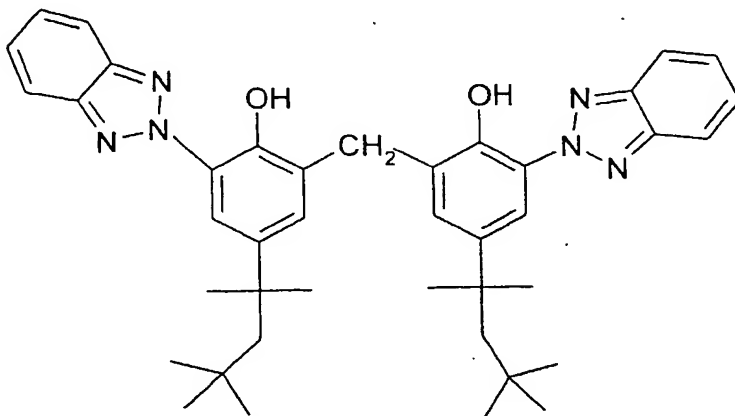


13. Composition selon la revendication 2, où les filtres UV organiques du type benzotriazole sont choisis parmi les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) de structure suivante :

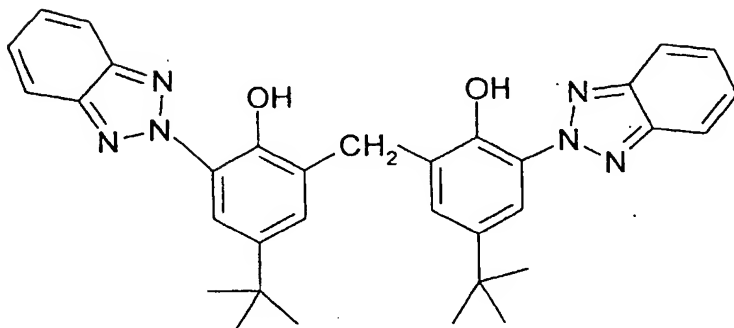


dans laquelle les radicaux T_{10} et T_{11} identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C_1 - C_{18} pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi alkyle en C_1 - C_4 , cycloalkyle en C_5 - C_{12} ou un reste aryle.

14. Composition selon la revendication 13, où le composé de formule (4) est choisi dans le groupe constitué par les composés de structure suivante :

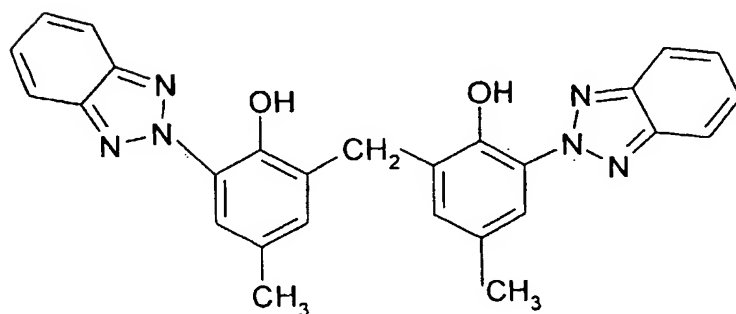


composé (a)



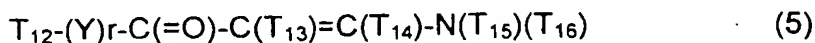
composé (b)

5



composé (c)

- 10 15. Composition selon la revendication 2, où les filtres organiques du type amide vinylique, répondent à la formule suivante :

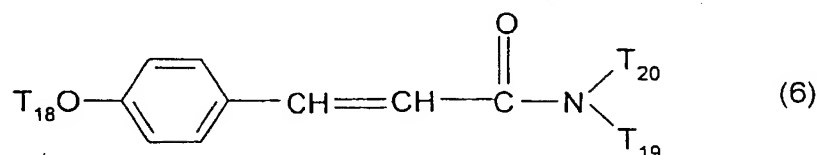


- 15 dans laquelle T_{12} est un radical alkyle en C_1-C_{18} , de préférence en C_1-C_5 ou un groupe phényle éventuellement substitué par un, deux ou trois radicaux choisis parmi OH, alkyle en C_1-C_{18} , alcoxy en C_1-C_8 , ou un groupe $-C(=O)-OT_{17}$ où T_{17} est un alkyle en C_1-C_{18} ; T_{13} , T_{14} , T_{15} et T_{16} identiques ou différents désignent un radical alkyle en C_1-C_{18} , de préférence en C_1-C_5 ou un atome d'hydrogène ; Y est
- 20 N ou O et r vaut 0 ou 1.

16. Composition selon la revendication 15, où les composés de formule (5) sont choisis parmi :

- la 4-octylamino-3-pentèn-2-one ;
- 5 - l'éthyl-3-octylamino-2-buténoate ;
- la 3-octylamino-1-phényl-2-butèn-1-one
- la 3-dodecylamino-1-phényl-2-buten-1-one.

10 17. Composition selon la revendication 2, où les filtres organiques du type cinnamamide répond à la formule suivante :

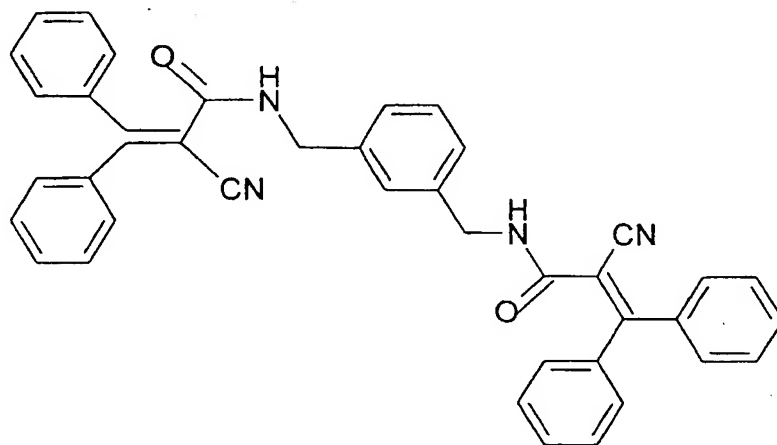


15 dans laquelle OT_{18} est un radical hydroxy ou alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$, de préférence méthoxy ou éthoxy ; T_{19} est hydrogène, alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, de préférence méthyle ou éthyle ; T_{20} est un groupe $-(\text{CONH})\text{s-phényle}$ ou s vaut 0 ou 1 et le groupe phényle peut être substitué par un, deux ou trois groupes choisis parmi OH, alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_8$, ou un groupe $-\text{C}(=\text{O})-\text{OT}_{21}$ où T_{21} est un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$.

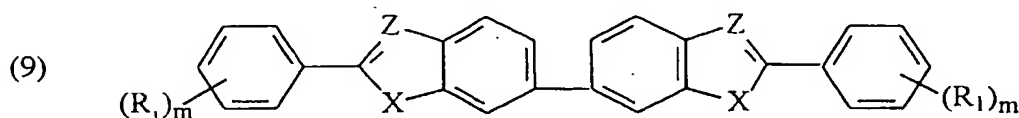
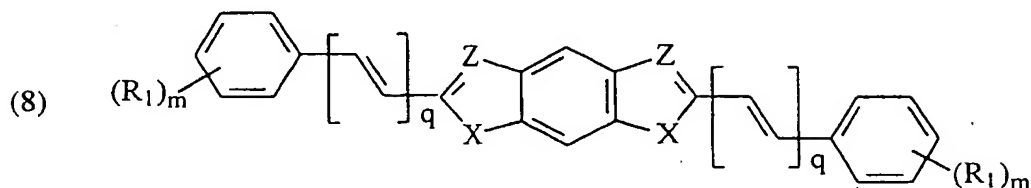
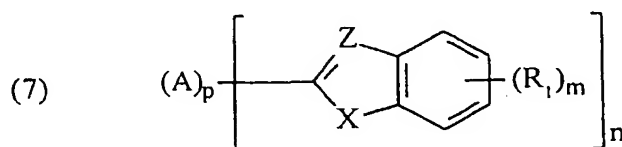
20 18. Composition selon la revendication 2, où le filtre UV insoluble est un dimère cinnamamide.

19. Composition selon la revendication 18, où le filtre UV insoluble est le composé de structure :

25



20. Composition selon la revendication 2, où les filtres UV insolubles du type benzazole sont choisis parmi ceux répondant à l'une des formules (7), (8) et (9) suivantes :



dans lesquelles

chacun des symboles X représente indépendamment un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupe NR₂,

chacun des symboles Z représente indépendamment un atome d'azote ou un groupe CH,

chacun des symboles R₁ représente indépendamment un groupe OH, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C₁₋₈, linéaire ou ramifié, contenant éventuellement un atome de silicium, ou un groupe alcoxy en C₁₋₈, linéaire ou ramifié,

chacun des nombres m vaut indépendamment 0, 1 ou 2,

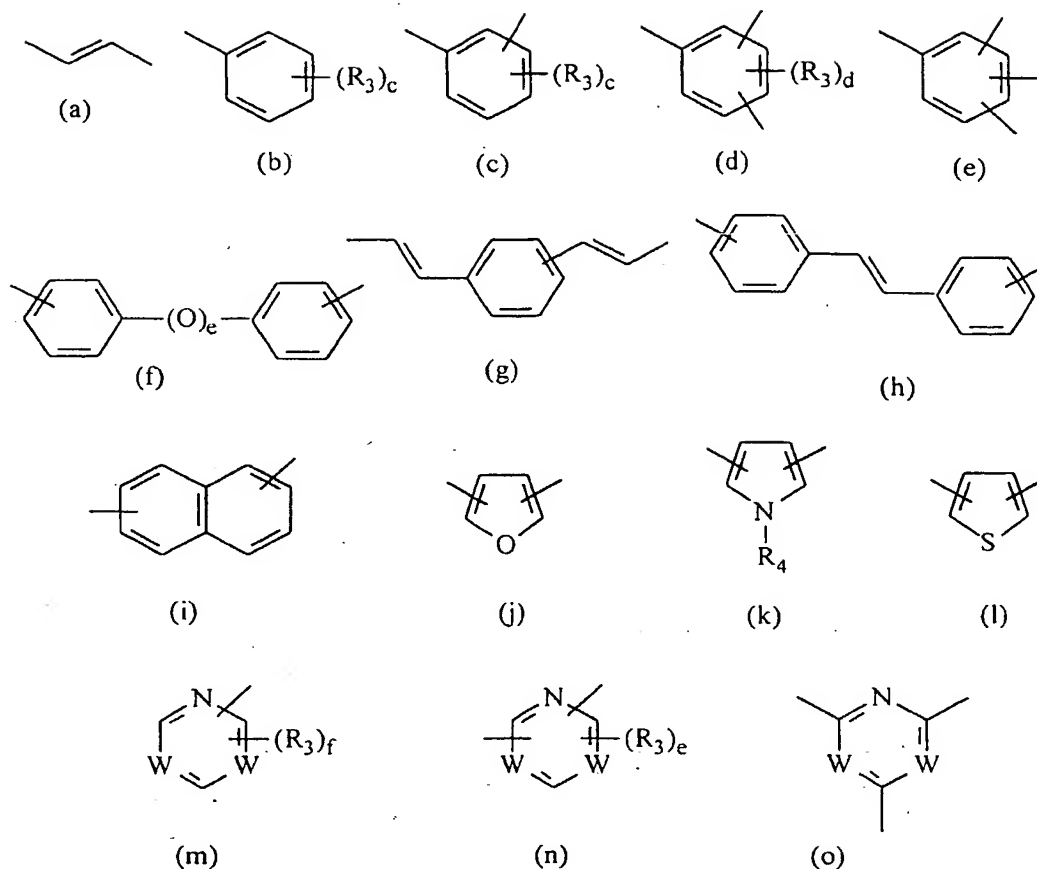
n représente un nombre entier compris entre 1 et 4 inclus,

p est égal à 0 ou 1,

chacun des nombres q est égal indépendamment à 0 ou 1,

chacun des symboles R₂ représente indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe benzyle ou alkyle en C₁₋₈, linéaire ou ramifié, contenant éventuellement un atome de silicium,

A représente un radical de valence n choisi parmi ceux de formules



dans lesquelles

chacun des symboles R_3 représente indépendamment un atome d'halogène ou un groupe alkyle ou alcoxy en C_{1-4} , linéaire ou ramifié, ou hydroxy, R_4 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_{1-4} , linéaire ou ramifié, $c = 0-4$, $d = 0-3$, $e = 0$ ou 1, et $f = 0-2$.

21. Composition selon la revendication 20, où le composé benzazole de formule (7) est choisi parmi le 2-benzoxazol-2-yl-4-méthylphénol, le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)-4-méthoxyphénol ou le 2-benzothiazol-2-ylphénol, le 2,2'-bis-benzimidazole, le 5,5',6,6'-tétraméthyl-2,2'-bis-benzimidazole, le 5,5'-diméthyl-2,2'-bis-benzimidazole, le 6-méthoxy-2,2'-bis-benzimidazole, le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)-benzothiazole, le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)-benzoxazole et le N,N'-diméthyl-2,2'-bis-benzimidazole, 1,4-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,4-phénylène-bis-(2-benzimidazolyle), le 1,3-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,2-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,2-phénylène-bis-(benzimidazolyle), le 1,4-phénylène-bis-(N-2-éthylhexyl-2-benzimidazolyle) et le 1,4-phénylène-bis-(N-triméthylsilylméthyl-2-benzimidazolyle), le 2-(2-benzofuranyl)-benzoxazole, le 2-(benzofuranyl)-5-méthylbenzoxazole et le 2-(3-méthyl-2-benzofuranyle)-benzoxazole.

22. Composition selon la revendication 20, où le composé benzazole de formule (8) est choisi parmi le 2,6-diphényl-1,7-dihydro-benzo[1,2-d;4,5-d']-di-imidazole, le 2,6-distyryl-1,7-dihydro-benzo[1,2-d ; 4,5-d']-di-imidazole, le 2,6-di(p-tert-butylstyryl)-1,7-dihydrobenzo[1,2-d ; 4,5-d']-di-imidazole.

23. Composition selon la revendication 20, où le composé benzazole de formule (9) est le 5,5'-bis-[(phényl-2)-benzimidazole].

24. Composition selon la revendication 20, où les filtres UV insolubles du type benzazole sont choisis parmi le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)benzoxazole, le 6-méthoxy-2,2'-bis-benzimidazole, le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)-benzothiazole, le 1,4-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,4-phénylène-bis-(2-benzimidazolyle), le 1,3-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,2-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,2-phénylène-bis-(2-benzimidazolyle) et le 1,4-phénylène-bis-(N-triméthylsilylméthyl-2-benzimidazolyle).

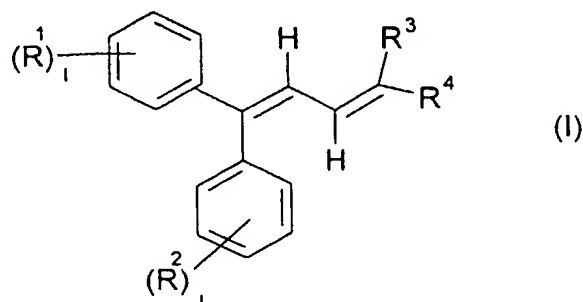
25. Composition selon la revendication 1, où les filtres UV insolubles sont des sels de métaux polyvalents de filtres UV organiques sulfoniques ou carboxyliques.

26. Composition selon la revendication 25, où les filtres UV insolubles sont choisis parmi les sels de métaux polyvalents de dérivés sulfonés de benzylidène camphre ; les sels de métaux polyvalents de dérivés sulfonés de benzimidazole ; les sels de métaux polyvalents de dérivés d'acide cinnamique.

27. Composition selon la revendication 1, où les filtres UV insolubles sont des complexes de métaux polyvalents ou d'ammonium ou d'ammonium substitué de filtres organiques UV-A et/ou UV-B.

28. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 27, caractérisée par le fait le ou les filtres UV insolubles sont présents à une concentration allant de 1 à 10 % en poids environ, par rapport au poids total de la composition.

29. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 28, caractérisée par le fait que le composé 4,4-diarylbutadiène répond à la formule (I) suivante :

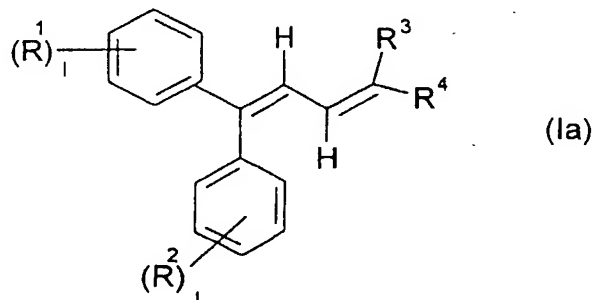


dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :

- R¹ et R², identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₂₀, linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en C₂-C₁₀ ; un radical alcoxy en C₁-C₁₂ ; un radical cycloalkyle en C₃-C₁₀ ; un radical cycloalcényle en C₃-C₁₀ ; un radical alcoxycarbonyle en C₁-C₂₀ linéaire ou ramifié ; un radical monoalkylamino

- en C₁-C₁₂, linéaire ou ramifié ; un radical dialkylamino en C₁-C₁₂, linéaire ou ramifié ; un aryle ; un hétéroaryle ou un substituant hydrosolubilisant choisi parmi un groupe carboxylate, un groupe sulfonate ou un reste ammonium ;
- R³ désigne un groupe COOR⁵ ; COR⁵ ; CONR⁵R⁶ ; CN ; un radical alkyle en C₁-C₂₀, linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en C₂-C₁₀ ; un radical cycloalkyle en C₃-C₁₀ ; un radical bicycloalkyle en C₇-C₁₀ ; un radical cycloalcényle en C₃-C₁₀ ; un radical bicycloalcényle en C₇-C₁₀ ; un aryle en C₆-C₁₈ ; un hétéroaryle en C₃-C₇ ;
- R⁴ désigne un groupe COOR⁶ ; COR⁶ ; CONR⁵R⁶ ; CN ; un radical alkyle en C₁-C₂₀, linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en C₂-C₁₀ ; un radical cycloalkyle en C₃-C₁₀ ; un radical bicycloalkyle en C₇-C₁₀ ; un radical cycloalcényle en C₃-C₁₀ ; un radical bicycloalcényle en C₇-C₁₀ ; un aryle ; un hétéroaryle ;
- R⁵ et R⁶ identiques ou différents, désignent hydrogène ; [V]₀-R⁷ ; C₁-C₆-alkylène-SO₃U ; C₁-C₆-alkylène-PO₃U ; C₁-C₆-alkylène-N(R⁸)₃⁺B⁻ ; un radical alkyle en C₁-C₂₀, linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en C₂-C₁₀ ; un radical cycloalkyle en C₃-C₁₀ ; un radical bicycloalkyle en C₇-C₁₀ ; un radical cycloalcényle en C₃-C₁₀ ; un radical bicycloalcényle en C₇-C₁₀ ; un aryle ; un hétéroaryle ;
- V désigne un groupe -CH₂-CH₂-W-, -CH₂CH₂CH₂W-, -CH(CH₃)-CH₂-W-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-W-, -CH₂-CH(CH₂CH₃)-W- ;
- B désigne Cl, Br, I, SO₄R⁹ ;
- U désigne hydrogène, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Li⁺, Al³⁺, -N(R⁸)₄⁺ ;
- W désigne O ou NH ;
- R⁷ et R⁸ identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆, linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en C₂-C₆, linéaire ou ramifié ; un radical acyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié ;
- R⁹ désigne hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆, linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en C₂-C₆ ;
- l varie de 1 à 3 ;
- o varie de 0 à 50.

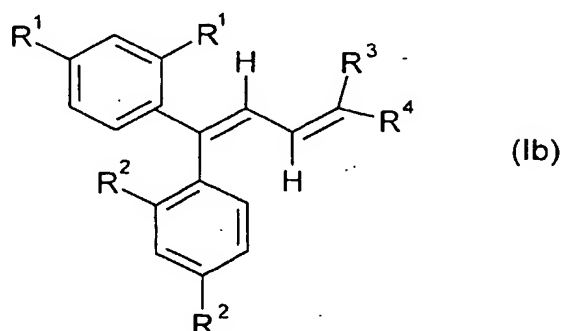
30. Composition selon la revendication 28 ou 29, où le composé de formule (I) est choisi parmi ceux de formule (Ia) suivante :



dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :

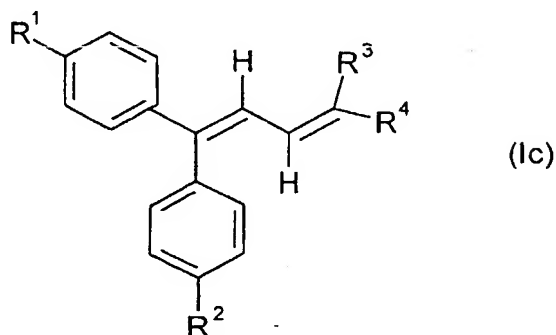
- R^1 et R^2 , identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_8 ; un radical alcoxy en C_1-C_8 ; un substituant hydrosolubilisant choisi parmi un groupe carboxylate, un groupe sulfonate ou un reste ammonium ;
- R^3 désigne un groupe $COOR^5$; $CONR^5R^6$; CN ;
- R^4 désigne un groupe $COOR^6$; $CONR^5R^6$;
- R^5 désigne hydrogène ; $[V]_0-R^7$; C_1-C_6 -alkylène- SO_3U ; C_1-C_6 -alkylène- $N(R^8)_3^+ B^-$;
- R^6 désigne $[V]_0-R^7$; C_1-C_6 -alkylène- SO_3U ; C_1-C_6 -alkylène- $N(R^8)_3^+ B^-$;
- V désigne un groupe $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2CH_2CH_2O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$,
 - B désigne Cl, Br, I, SO_4R^9 ;
- U désigne hydrogène, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , Al^{3+} , $-N(R^8)_4^+$
- R^7 , R^8 et R^9 identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_3 , linéaire ou ramifié ;
- o varie de 0 à 50.
- l varie de 1 à 3

31. Composition selon la revendication 30, où le composé de formule (I) est choisi parmi ceux de formule (Ib) suivante :



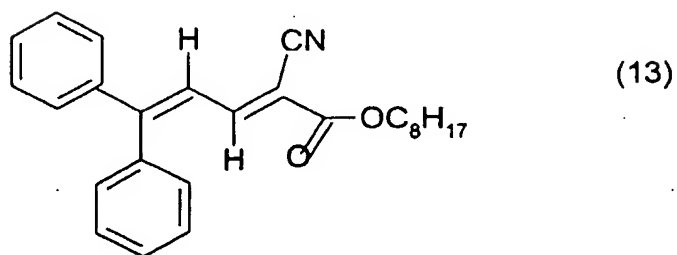
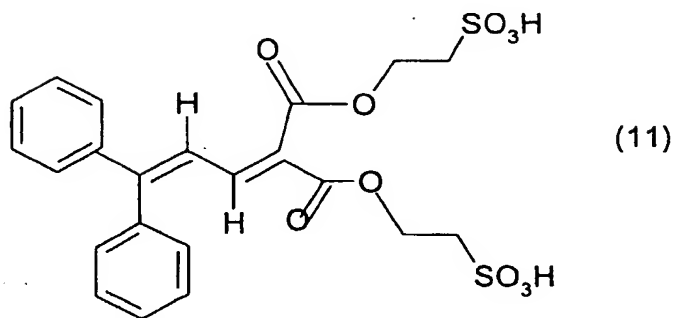
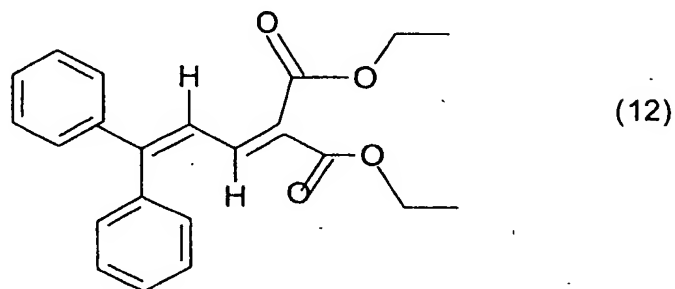
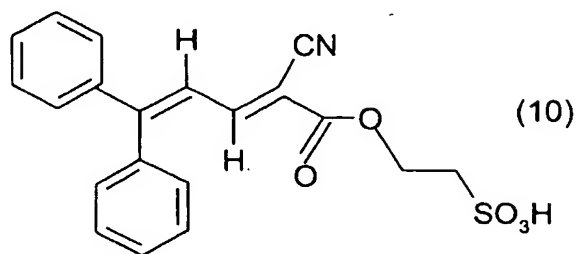
- dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :
- R^1 et R^2 , identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_8 ; un radical alcoxy en C_1-C_8 ;
 - R^3 désigne un groupe $COOR^5$; $CONR^5R^6$; CN ;
 - R^4 désigne un groupe $COOR^6$; $CONR^5R^6$;
 - R^5 désigne hydrogène ; $[V]_0-R^7$; C_1-C_6 -alkylène- SO_3U ; C_1-C_6 -alkylène- $N(R^8)_3^+ B^-$;
 - R^6 désigne $[V]_0-R^7$; C_1-C_6 -alkylène- SO_3U ; C_1-C_6 -alkylène- $N(R^8)_3^+ B^-$;
 - V désigne un groupe $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2CH_2CH_2O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$,
 - B désigne Cl, Br, I, SO_4R^9 ;
 - U désigne hydrogène, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , Al^{3+} , $-N(R^8)_4^+$
 - R^7 , R^8 et R^9 identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_3 , linéaire ou ramifié ;
 - o varie de 0 à 50.

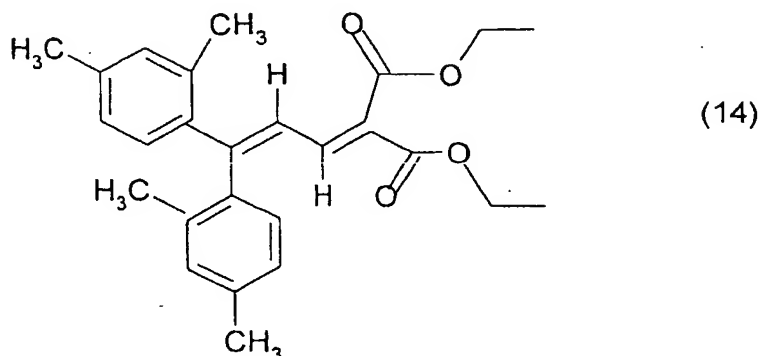
32. Composition selon la revendication 29 ou 30, où le composé de formule (I) est choisi parmi ceux de formule (Ic) suivante :



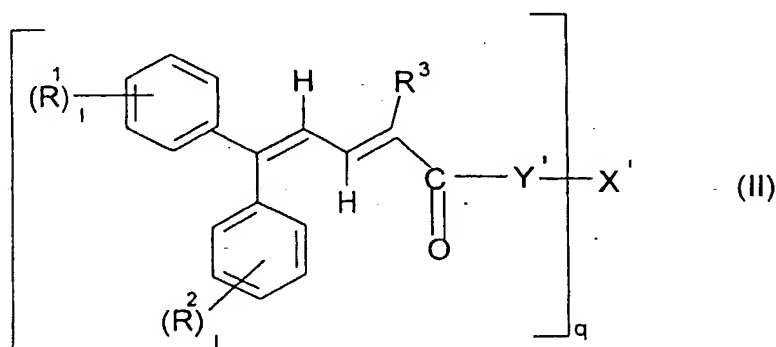
- 10 dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :
- R¹ et R², identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₈ ; un radical alcoxy en C₁-C₈ ;
 - R³ désigne un groupe COOR⁵ ; CONR⁵R⁶ ; CN ;
 - 15 - R⁴ désigne un groupe COOR⁶ ; CONR⁵R⁶ ;
 - R⁵ désigne hydrogène ; [V]_o-R⁷ ; C₁-C₆-alkylène-SO₃U ; C₁-C₆-alkylène-N(R⁸)₃⁺ B⁻ ;
 - R⁶ désigne [V]_o-R⁷ ; C₁-C₆-alkylène-SO₃U ; C₁-C₆-alkylène-N(R⁸)₃⁺ B⁻ ;
 - V désigne un groupe -CH₂-CH₂-O-, -CH₂CH₂CH₂O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-,
 - 20 - B désigne Cl, Br, I, SO₄R⁹ ;
 - U désigne hydrogène, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Li⁺, Al³⁺, -N(R⁸)₄⁺ ;
 - R⁷, R⁸ et R⁹ identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₃, linéaire ou ramifié ;
 - o varie de 0 à 50.
- 25

33. Composition selon la revendication 32, où le composé de formule (I) est choisi parmi les composés suivants :





34. Composition selon la revendication 1, où le composé 4,4-diarylbutadiène est
5 un oligomère répondant à la formule (II) suivante :



dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :

- R¹, R², R³ et I ont les mêmes significations indiquées dans la formule (I) dans la revendication 29 ;
- 10 - Y' désigne un groupe -O- ou -NR¹⁰ -
- R¹⁰ désigne hydrogène ; un radical alkyle en C₁-C₂₀, linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en C₂-C₁₀ ; un radical cycloalkyle en C₃-C₁₀ ; un radical bicycloalkyle en C₇-C₁₀ ; un radical cycloalcényle en C₃-C₁₀ ; ; un radical bicycloalcényle en C₇-C₁₀ ; un aryle ; un hétéroaryle ;
- 15 - X' désigne un reste de polyol linéaire ou ramifié, aliphatique ou cycloaliphatique comprenant de 2 à 10 groupes hydroxy et de valence q ; la chaîne carbonée dudit reste pouvant être interrompue par un ou plusieurs atomes de soufre ou d'oxygène ; un ou plusieurs groupes imines ou un ou plusieurs alkylimino en C₁-C₄ ;
- 20 - q varie de 2 à 10.

35. Composition selon la revendication 34, où le composé de formule (II) est choisi parmi ceux pour lesquels :

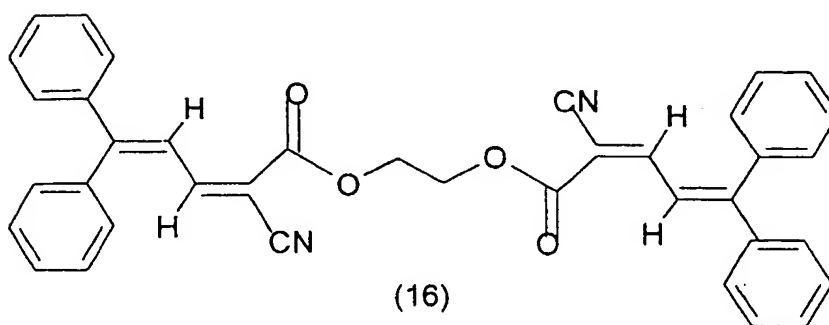
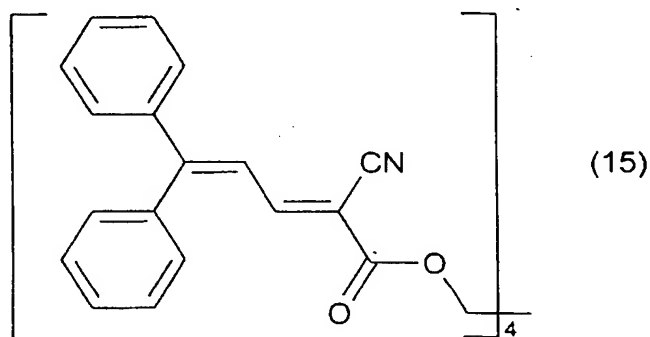
- 25 - R¹ et R², identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₁₂; un radical alcoxy en C₁-C₈; un substituant hydrosolubilisant choisi parmi un groupe carboxylate, un groupe sulfonate ou un reste ammonium;

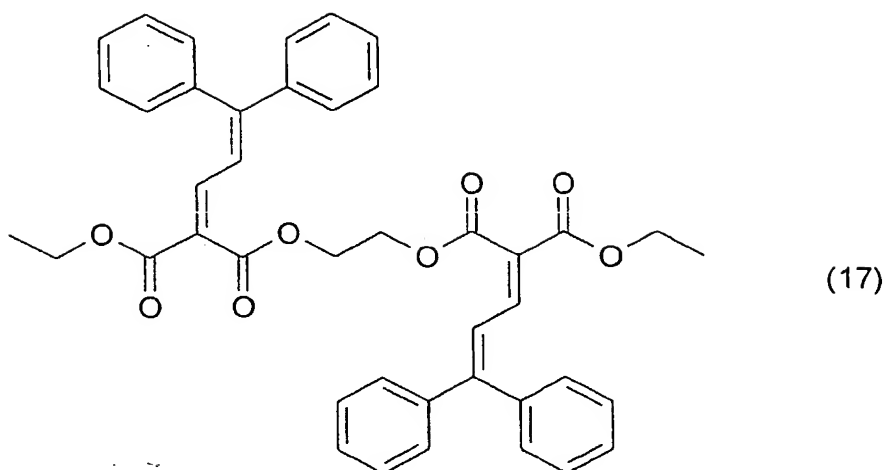
- R^3 désigne un groupe COOR^5 ; CONR^5R^6 ; CN ; un radical cycloalkyle en $\text{C}_3\text{-C}_{10}$; un radical bicycloalkyle en $\text{C}_7\text{-C}_{10}$;
 - R^5 et R^6 , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, linéaire ou ramifié; un radical cycloalkyle en $\text{C}_3\text{-C}_{10}$; un radical bicycloalkyle en $\text{C}_7\text{-C}_{10}$; naphtyle ou phényle éventuellement substitué;
 - X' désigne un reste de polyol comprenant de 2 à 6 groupes hydroxy et plus, particulièrement de 2 à 4.

36. Composition selon la revendication 35, où le composé de formule (II) est choisi parmi ceux pour lesquels :

- X' désigne un reste d'éthanol ou de pentaérythrol.

37. Composition selon la revendication 36, où le composé de formule (II) est choisi parmi les composés suivants :





38. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 37, où le ou les composés 4,4-diarylbutadiène sont présents dans la composition de l'invention dans des proportions allant de 1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

39. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 38, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent de bronzage et/ou de brunissage artificiel de la peau.

40. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 39, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un filtre UV organique soluble actif dans l'UV-A et/ou l'UV-B.

41. Composition selon la revendication 40, où les filtres UV organiques solubles sont choisis notamment parmi les anthranilates ; les dérivés cinnamiques ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de β,β' -diphénylacrylate ; les dérivés de benzotriazole ; les dérivés de benzalmalonate ; les dérivés de benzimidazole ; les imadazolines ; les dérivés bis-benzoazole ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les polymères filtres et silicones filtres ; les dimères dérivés d' α -alkylstyrène ; et leurs mélanges.

42. Composition selon la revendication 41, où les filtres UV organiques solubles sont choisis parmi :

- Ethylhexyl Salicylate,
- Butyl Methoxydibenzoylmethane,
- Ethylhexyl Methoxycinnamate,
- Octocrylene,
- Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,
- Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic,,
- Benzophenone-3,
- Benzophenone-4,
- Benzophenone-5,

- 4-Methylbenzylidene camphor,
 - Benzimidazilate,
 - Anisotriazine,
 - Ethylhexyl triazone,
 - 5 - Diethylhexyl Butamido Triazone,
 - Drometrizole Trisiloxane,
- et leurs mélanges.

10 43. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 42, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre, des pigments ou des nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non.

15 44. Composition selon la revendication 43, caractérisée par le fait que lesdits pigments ou nanopigments sont choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de fer, de zirconium, de cérium et leurs mélanges, enrobés ou non.

20 45. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 44, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un adjuvant cosmétique choisi parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les antioxydants, les agents anti radicaux libres, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les silicones, les α -hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les agents répulsifs contre les insectes, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les antiinflammatoires, les antagonistes de substance P, les charges,

25 les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants.

30 46. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 44, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition protectrice de l'épiderme humain ou d'une composition antisolaire et qu'elle se présente sous forme d'une dispersion vésiculaire non ionique, d'une émulsion, en particulier d'une émulsion de type huile-dans-eau, d'une crème, d'un lait, d'un gel, d'un gel crème, d'une suspension, d'une dispersion, d'une poudre, d'un bâtonnet solide, d'une mousse ou d'un spray.

35 47. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 44, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau et qu'elle se présente sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, d'une émulsion, d'une suspension ou d'une dispersion.

40 48. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 44, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition destinée à la protection des cheveux contre les rayons ultraviolets et qu'elle se présente sous la forme d'un shampooing, d'une lotion, d'un gel, d'une émulsion, d'une dispersion vésiculaire

45 non ionique.

50 49. Utilisation d'une composition telle que définie dans les revendications 1 à 44 pour la fabrication de compositions cosmétiques ou dermatologiques destinées à la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.

50. Utilisation d'un composé 4,4-diarylbutadiène composition tel que défini dans les revendications précédentes pour la fabrication de compositions cosmétiques ou dermatologiques destinées à la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire comprenant au moins un filtre organique insoluble de taille de particules allant de 10 nm à 5µm, dans le but de produire un effet synergique au niveau des indices de protection solaire conférés.

10

15